Pays Bas III

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHOTOLYSE ET DE LA PHOTOXYDATION DES RESINES POLYESTER INSATUREES RETICULEES PAR DU STYRENE

par
MICHEL OCHSENBEIN
Ingénieur - Chimiste E.S.C.M.
Ingénieur E. A. H. P.

2

MULHOUSE 1971

Strasbourg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550020_0005

THÈSE

présentée à l'

UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR STRASBOURG

et au

CENTRE UNIVERSITAIRE DU HAUT-RHIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES

par

MICHEL OCHSENBEIN

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Ingénieur E. A. H. P.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHOTOLYSE ET DE LA PHOTOXYDATION DES RESINES POLYESTER INSATUREES RETICULEES PAR DU STYRENE

2

Soutenue en juin 1971 devant la Commission d'Examen

Jury

MM. C. Wippler	Président
A. Banderet	
J. Meybeck	Examinateurs
A. Zalmanski	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Figure 1. Répartition spectrale moyenne du flux lumineux reçu à Paris au mois d'août, par très beau temps, à midi (1)

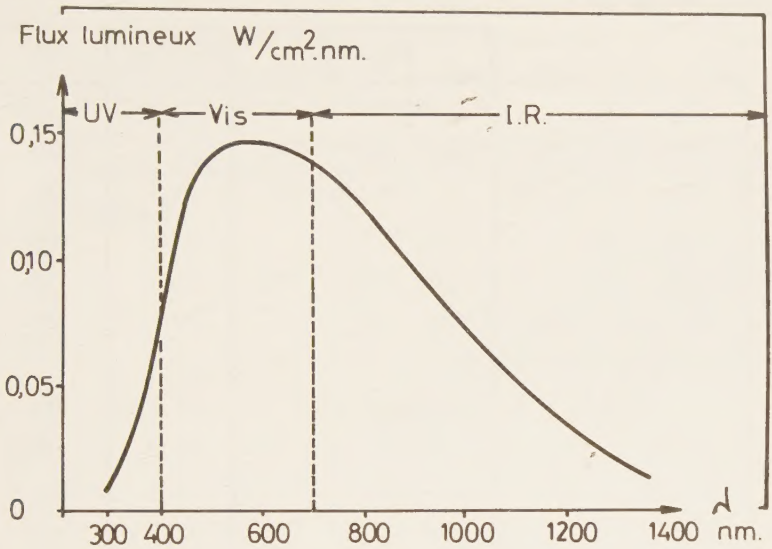


Figure 2. Relation entre l'énergie de la lumière et sa longueur d'onde sur laquelle l'énergie de quelques liaisons atomiques courantes dans les polymères ont été superposées (2).

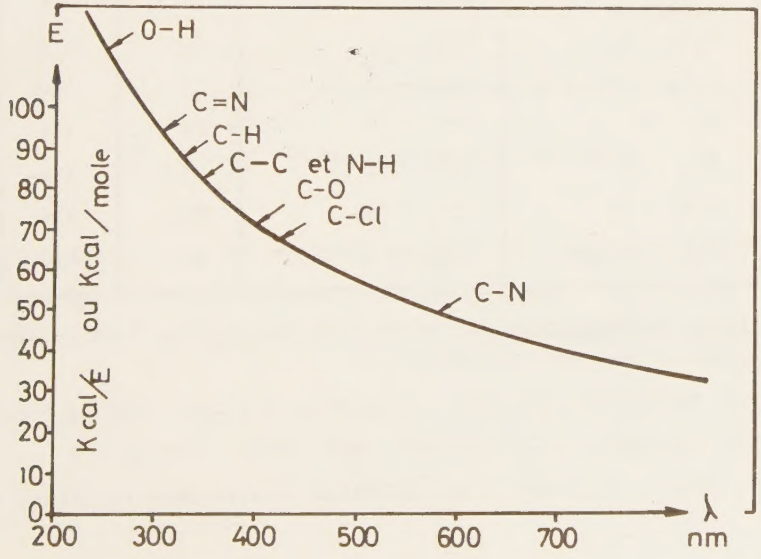


Tableau 1. Tableau des correspondances entre l'énergie de liaison et la longueur d'onde maximum de rupture dans la formation de radicaux libres (3).

	Radicaux	kcal/mol	m/U
$CH_3 - CH_3$	$2\ CH_3^{\cdot}$	84,2	340
$CH_2 = CH - CH_3$	$CH_2 = CH^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_3$	109	264
$CH_2 = CH-CH_2-CH_3$	$CH_2 = CH-CH_2^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_3$	61,5	465
$C_6H_5 - CH_3$	$C_6H_5^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_3$	88,6	323
$C_6H_5 - CH_2 - CH_3$	$C_6H_5 - CH_2^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_3$	63	454
$CH_3 - CO - CH_3$	$CH_3 - CO^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_3$	72	397
$(C_6H_5)_3 - C - C$ $- (C_6H_5)_3$	$2(C_6H_5)_3 - C^{\cdot}$	11,3	253
$H - H$	$2\ H^{\cdot}$	104,2	274
$H - Cl$	$H^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$	103,2	277
$H - I$	$H^{\cdot} + {}^{\cdot}I$	71,4	400
$CH_3 - H$	$CH_3^{\cdot} + {}^{\cdot}H$	102	280
$CH_3 - O - H$	$CH_3O^{\cdot} + {}^{\cdot}H$	90	318
$(CH_3)_3 - C - H$	$(CH_3)_3\ C^{\cdot} + {}^{\cdot}H$	90	318
$C_6H_5 - H$	$C_6H_5^{\cdot} + {}^{\cdot}H$	90	318
$C_6H_5 - CH_2 - H$	$C_6H_5CH_2^{\cdot} + {}^{\cdot}H$	77,5	369
$Cl - Cl$	$Cl^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$	58	495
$CH_3 - Cl$	$CH_3^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$	80,6	355
$C_6H_5 - Cl$	$C_6H_5^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$	85,6	334
$C_6H_5 - CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$	68	420

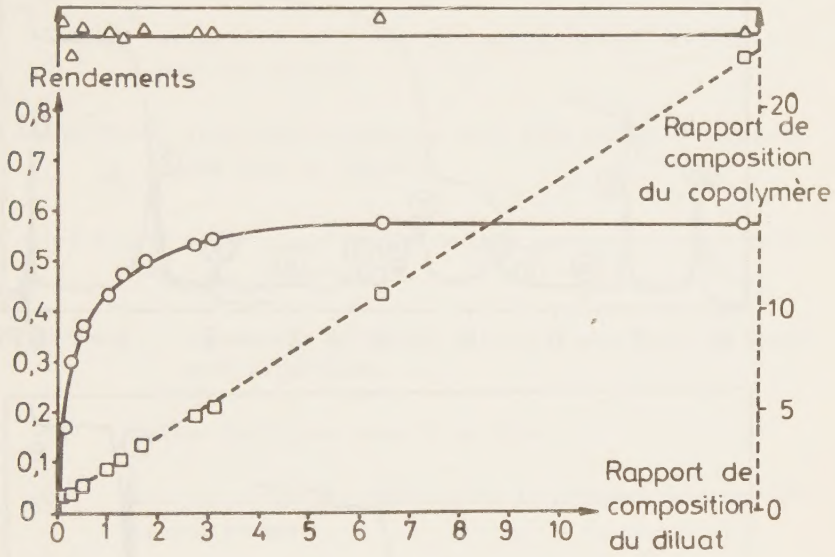
Références bibliographiques, desquelles les figures 1 et 2, ainsi que le tableau 1, ont été extraites :

(1) J.P. MORICHAUD Rev. Gen. Caoutchouc et Plast. 1966 43 (12)1615

(2) R.A. COLEMANN - J.A. WEICKSEL Mod. Plast. 1959 36 117

(3) B. BOSSU - P. DUBOIS - M. LECORDIER Plast. Mod. et Elast. 1966 135

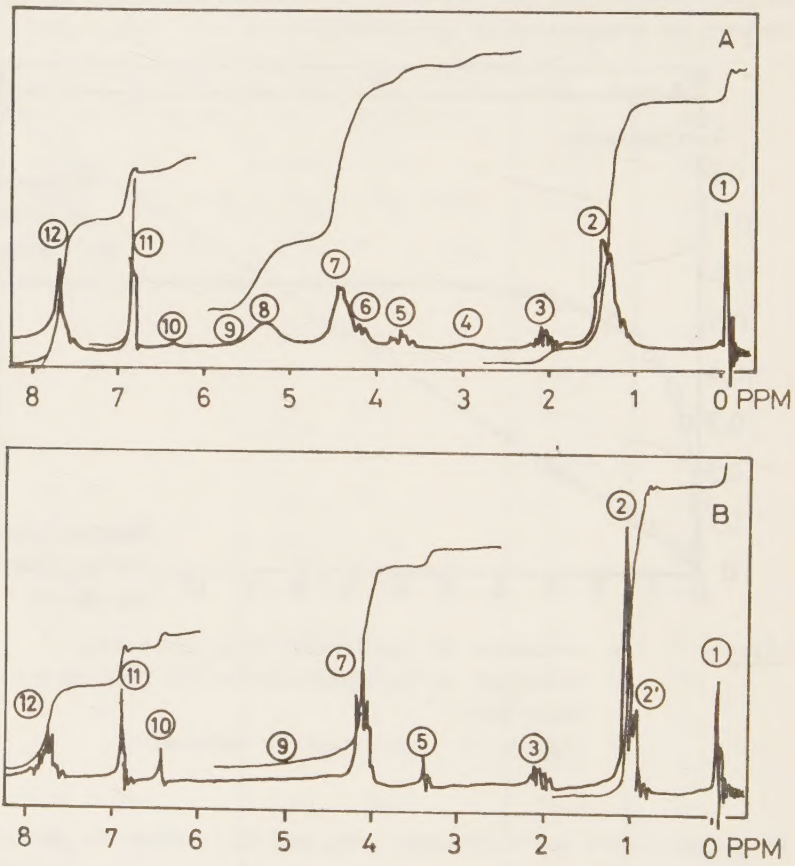
Figure 3. Influence du rapport de composition du diluat (nombre de molécules de styrène par double liaison fumarique) sur les rendements de copolymérisation du styrène et des unité fumariques, et sur le rapport de composition du copolymère (1).



Légende : △ rendement de copolymérisation du styrène
○ rendement de copolymérisation des doubles liaisons fumariques
□ rapport de composition du copolymère

(1) Cette figure a été réalisée avec les indications du tableau 4 de la page 601 de la référence bibliographique : D.K. HAMANN, Dr. W. FUNKE, Dr. H. GILCH. Angew. Chem. 1959 71 n°19 596.

Figures 4. Spectres de résonance magnétique nucléaire des polycondensats A et B en solution, dans de l'acétone deutérée.



Légende des figures 4 :

① TMS

② $-CH_3$ - groupement méthyle appartenant à un diol mono ou diestérifié dans le polycondensat A.

- groupement méthyle appartenant à un diol diestérifié dans le polycondensat B.

(2') $-CH_3$ - groupement méthyle appartenant à un diol monoestérifié.

(3) $CD_3-CO-CD_3$ acétone deutéré.

(4) $\begin{matrix} CH_2\text{-}COO\text{-} \\ R\text{-}CH\text{-}COO\text{-} \end{matrix}$ groupement méthylène appartenant à un alcoxysuccinique (réticulation d'une double liaison fumarique).

(5) $-CH_2-OH$ groupement méthylène portant un alcool primaire (en bout de chaîne).

(6) $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-OH$ groupement méthylène en α d'un alcool secondaire (en bout de chaîne).

(7) $-CO-O-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-CO-$ groupement méthylène appartenant à un diol diestérifié.

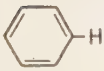
(7') $-CO-O-CH_2-$ groupement méthylène porteur d'une fonction hydroxyle estérifiée.

(8) $-\underset{|}{CH}-$ liaison C-H appartenant à un diol.

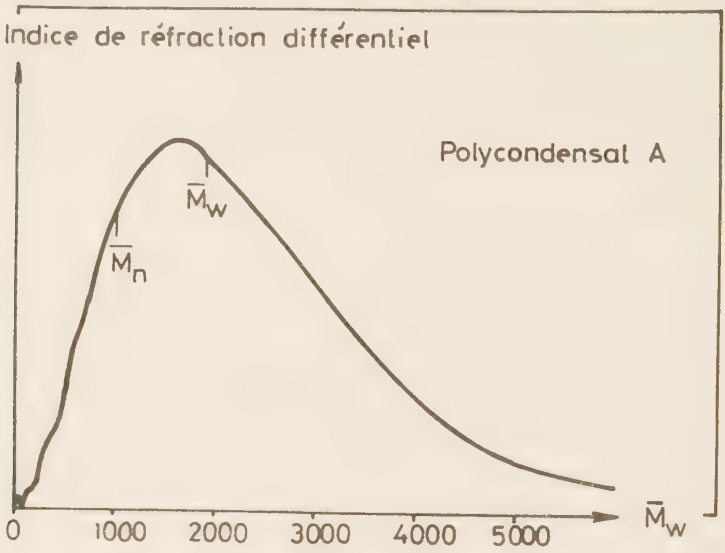
(9) $-OH$ fonction hydroxyle (détectable en présence d'acide trifluoroacétique).

(10) $\begin{matrix} H & H \\ | & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ -OC & & CO- \end{matrix}$ liaison C-H portée par un maléate.

(11) $\begin{matrix} -OC & & H \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ H & & CO- \end{matrix}$ liaison C-H portée par un fumarate.

(12)  liaison C-H portée par un noyau phtalique.

Figures 5. Chromatographie sur gel perméable des polycondensats A et B.



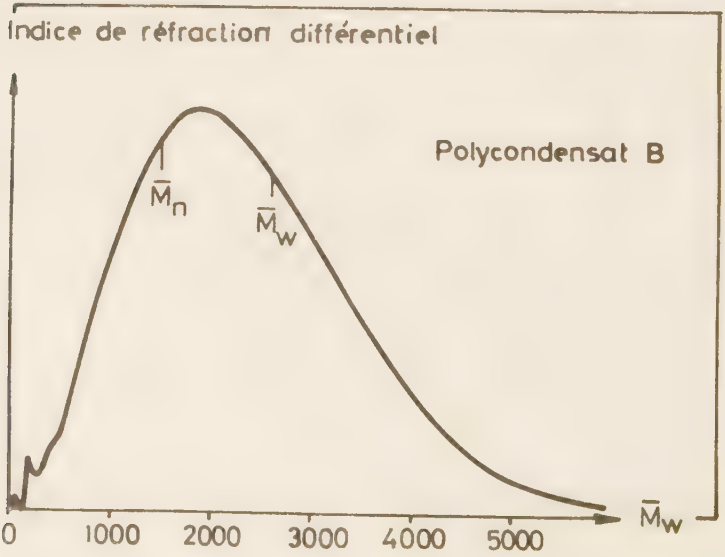


Figure 6. Spectre d'absorption infrarouge d'un film de polycondensat A étalé sur plaque de KBr par évaporation d'une solution concentrée de polycondensat dans de l'acétone.

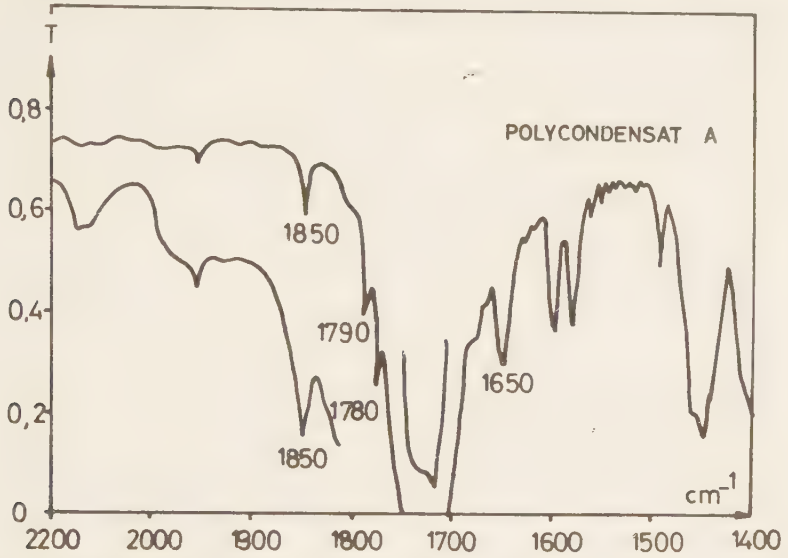


Figure 7. Vérification de la loi de LAMBERT BEER selon le paramètre épaisseur pour les copolymérisats A1 , A2 , A3 et B2.

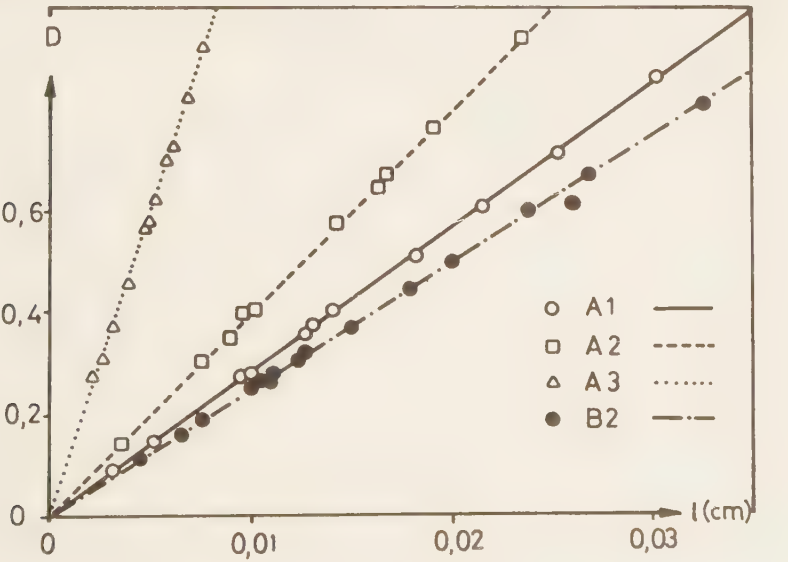


Figure 8. Evolution de la concentration en styrène dans les diluats A et B, en fonction de la durée de stockage à 5° C et à l'obscurité.

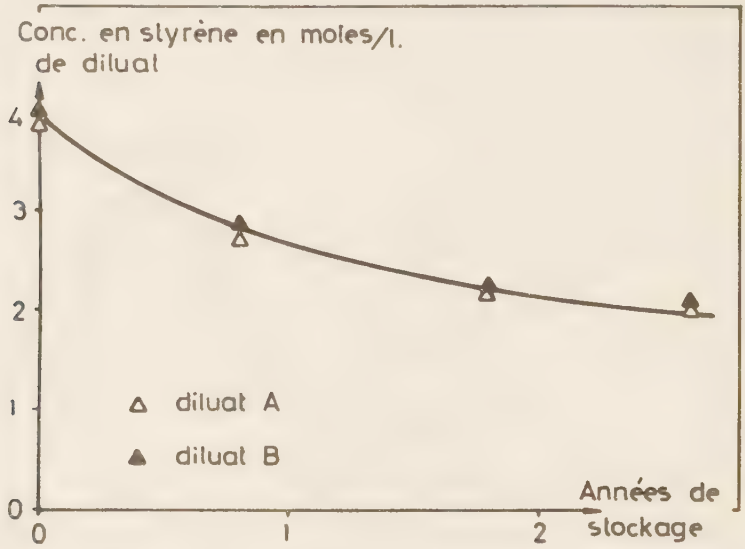


Figure 9. Evolution de la concentration en styrène libre non copolymérisé, dans les copolymérisats A1 et A3 en fonction de la durée de stockage à l'air à l'obscurité et à température ambiante.

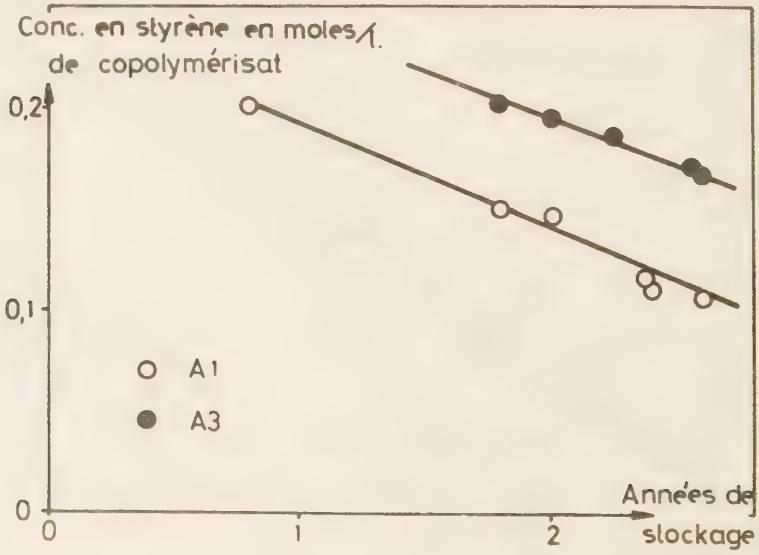


Figure 10. Structure théorique d'un copolymérisat de type A, synthétisé à partir d'anhydride phtalique, d'anhydride maléique, de propylèneglycol et de styrène.

..... Chaîne de polyester (polycondensat)

—·—· Chaîne de copolymère (réticulation)

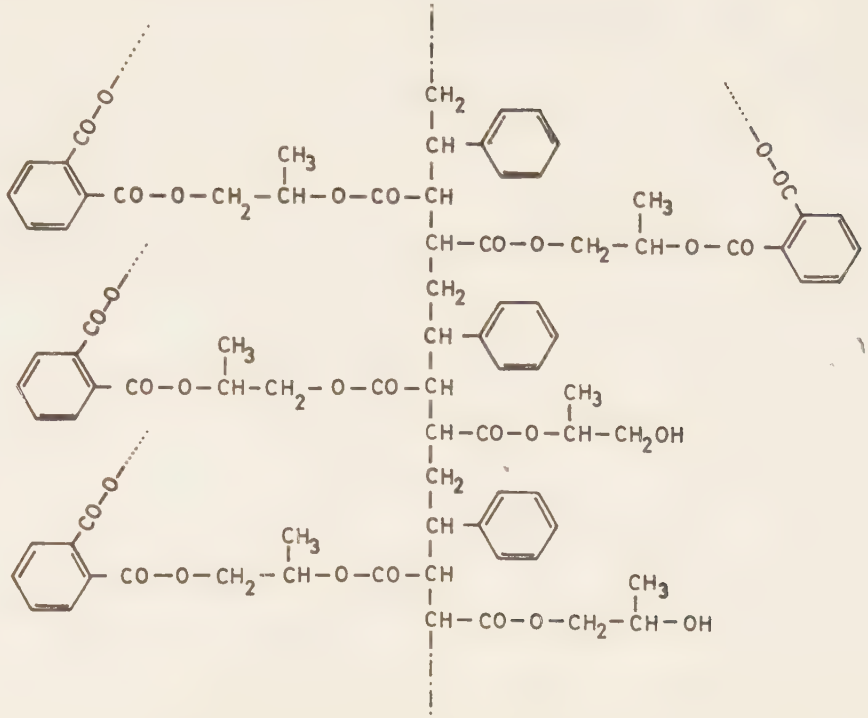
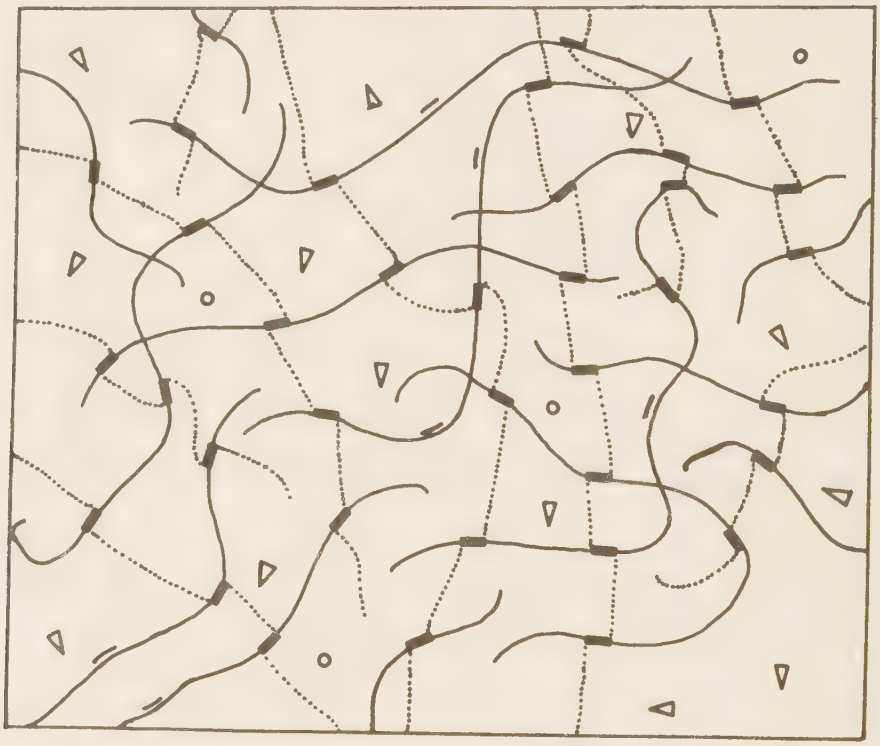


Figure 11. Structure approximative d'un copolymérisat insuffisamment réticulé, selon les renseignements que nous avons rassemblés sur sa structure.



Légende :

- chaîne polyester
- chaîne copolymère
- unité fumarique copolymérisée (point de réticulation)
- unité fumarique non copolymérisée
- Δ - styrène libre
- o - autre impureté

Figure 12. Spectres de transparence d'une éprouvette de copolymérisat A1, d'épaisseur 0,0060 cm, avant irradiation, après 40, 140 et 300 heures d'irradiation à l'air libre.

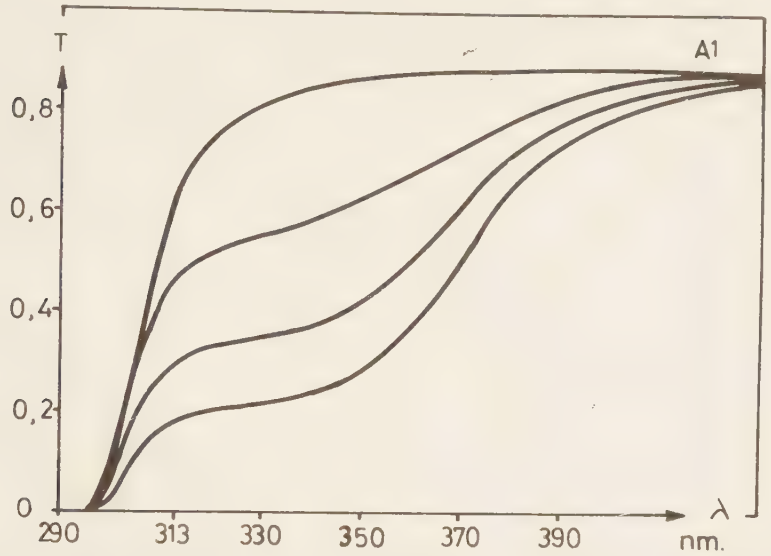


Figure 13. Représentation de $g = \frac{D - D_o}{I_o t(1-T_o)}$ en fonction du nombre de photons incidents pour une éprouvette de copolymérisat A1 d'épaisseur 0,008cm. Extrapolation à $I_o t=0$, pour la détermination de la valeur de f.

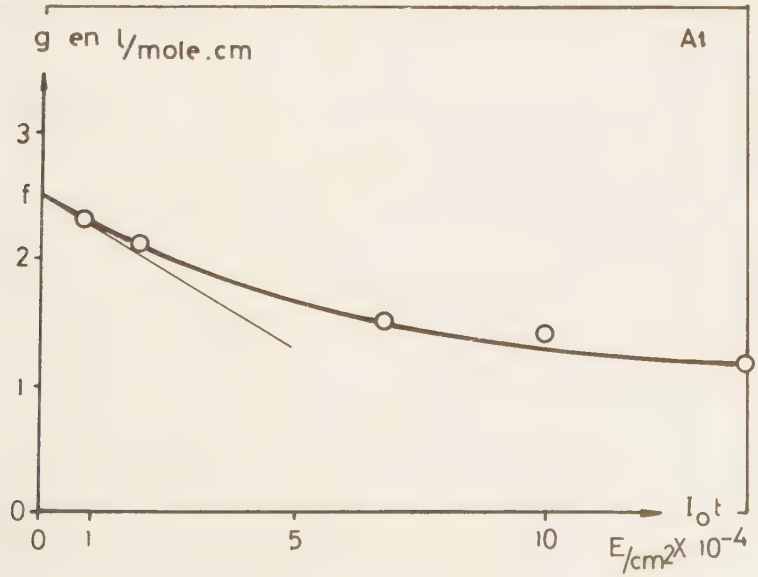


Figure 14. Représentation de $G = \frac{D-D_o}{I_o t}$ en fonction du nombre de photons incidents pour la même éprouvette de copolymérisat A1.

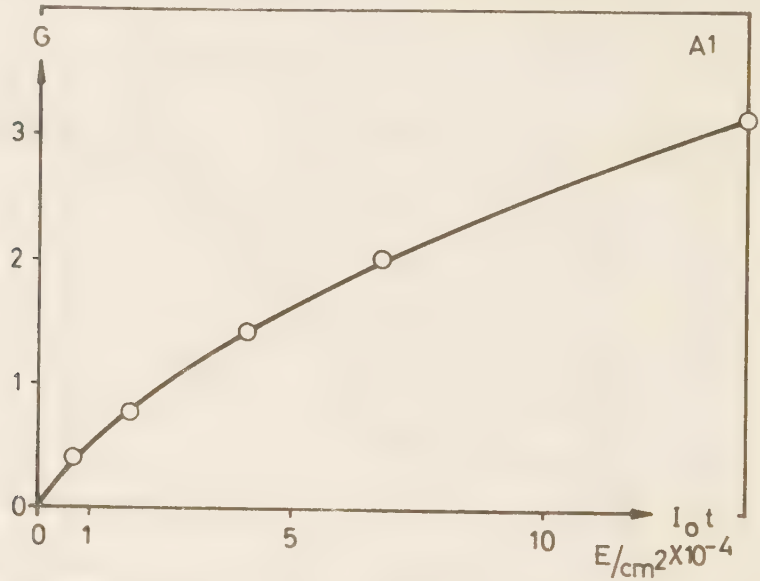


Figure 15. Représentation de la fonction 1/G en fonction de $1/I_o t$ pour la même éprouvette de copolymérisat A1. Extrapolation à $1/I_o t$ nul pour la détermination de la valeur 1/F.

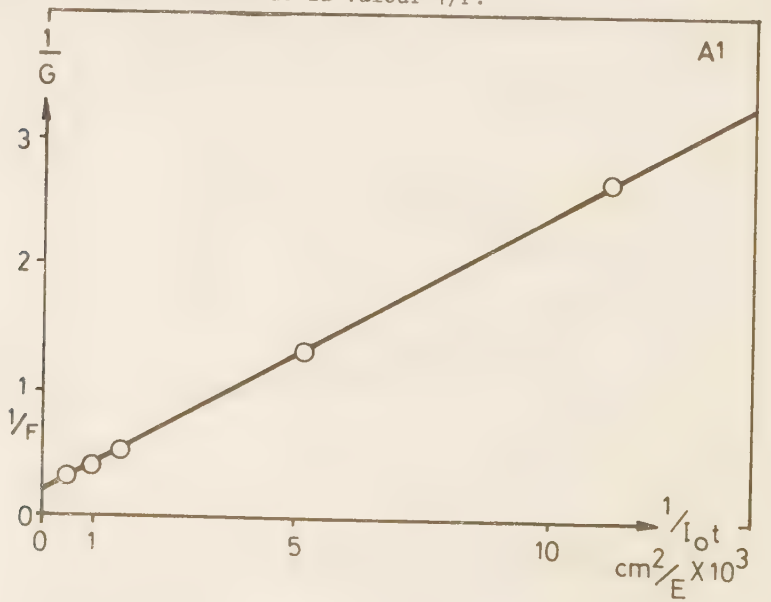


Figure 16. Evolution de la transparence à 313 nm de deux éprouvettes de copolymérisat A1 et A2 irradiées à l'air libre, en fonction du nombre de photons incidents. Correction de la transparence initiale de l'éprouvette de copolymérisat A2, d'épaisseur 0,0065 cm (------).

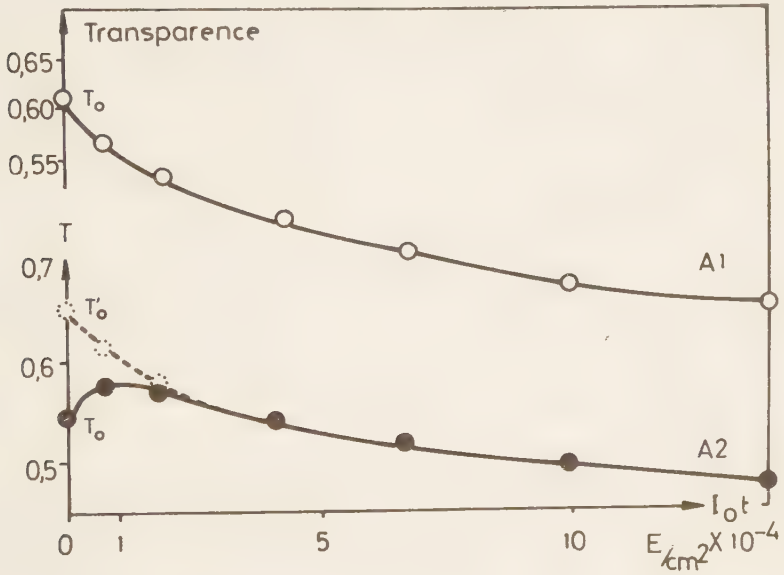
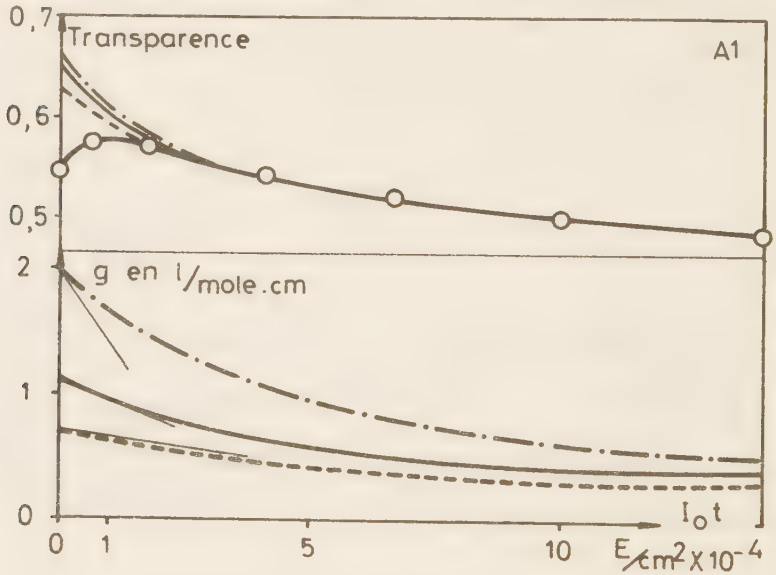


Figure 17. Influence de la correction de transparence d'une éprouvette de copolymérisat A2, d'épaisseur 0,0065 cm, sur le calcul de la pente P de la tangente à l'origine de la fonction g. Lorsque la tangente calculée (trait fin) correspond à la tangente réelle, la correction est bonne. Une petite variation dans la correction de la transparence a une grande incidence sur la pente calculée P.



Légende :

——— bonne correction

----- correction trop faible

—·—· correction trop forte

Figure 18. Représentation de g en fonction du nombre de photons incidents pour des éprouvettes de copolymérisat A1 et A2.
Détermination de f.

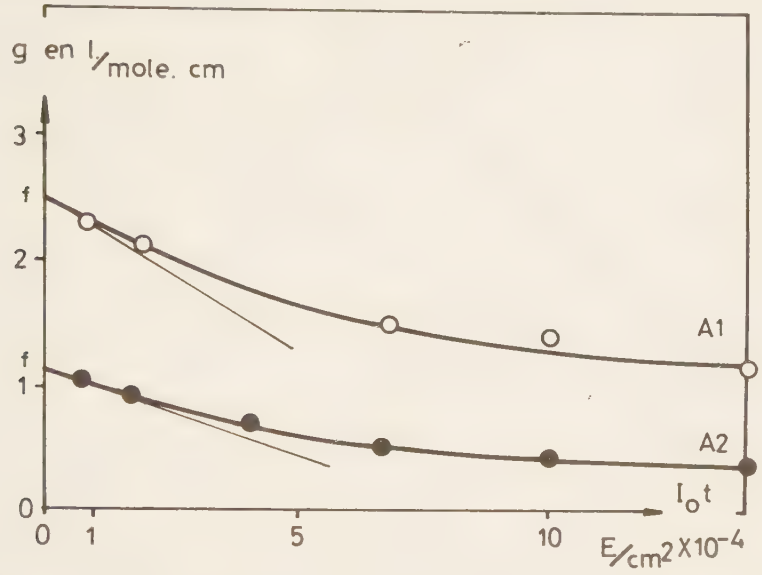


Figure 19. Représentation de G en fonction du nombre de photons incidents pour les mêmes éprouvettes A1 et A2.

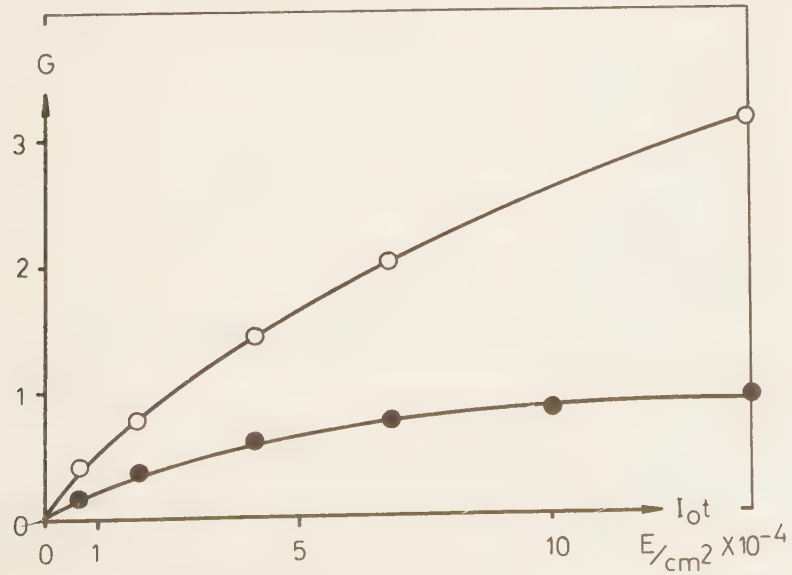


Figure 20. Représentation de 1/G en fonction de $1/I_o t$ pour les mêmes éprouvettes A1 et A2. Détermination de 1/F.

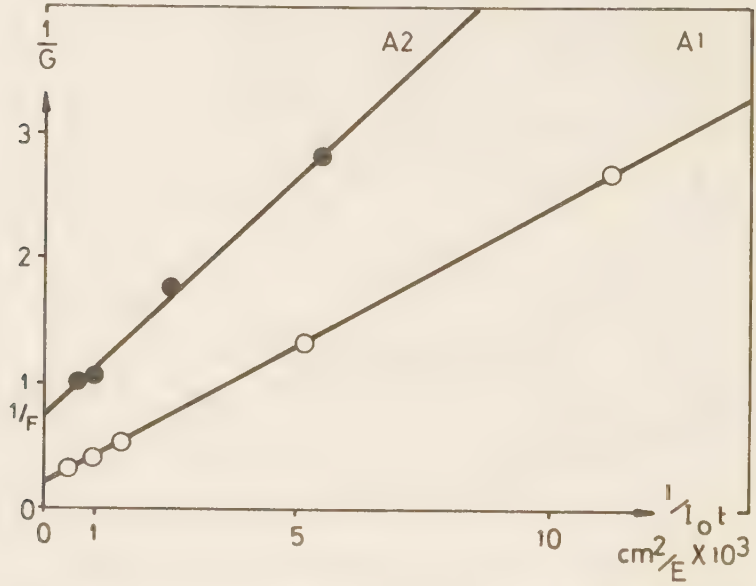


Figure 21. Evolution de la transparence à 313 nm d'une éprouvette de copolymérisat A3 d'épaisseur 0,0017 cm, irradiée à l'air libre, en fonction de $I_o t$. Correction de la transparence initiale.

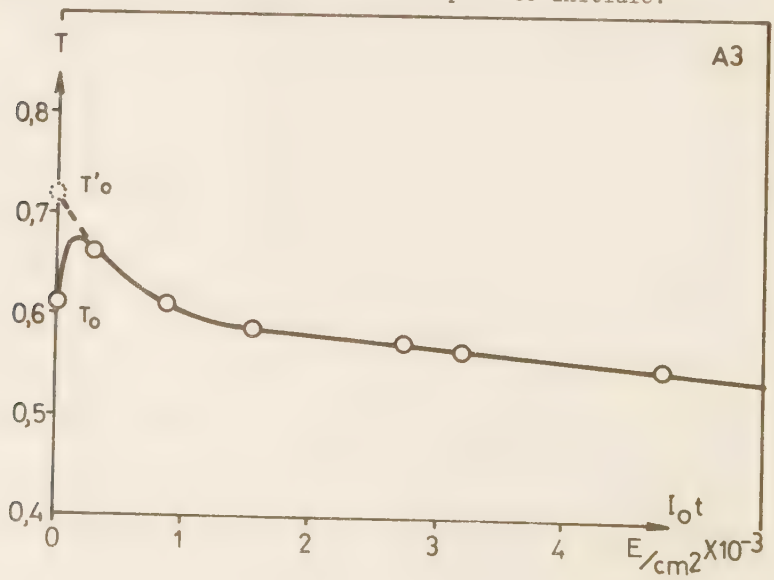


Figure 22. Représentation de g en fonction de $I_o t$ pour une éprouvette de copolymérisat A3. Détermination de f.

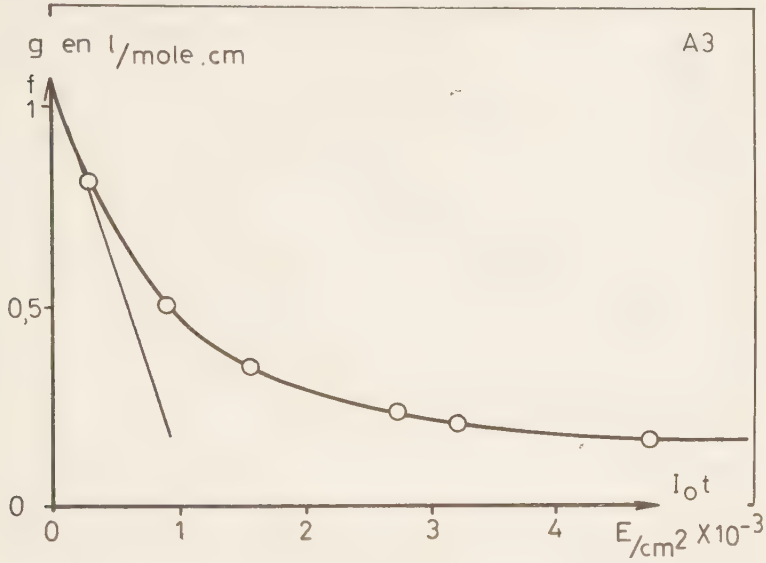


Figure 23. Représentation de G en fonction de $I_o t$ pour une éprouvette de copolymérisat A3.

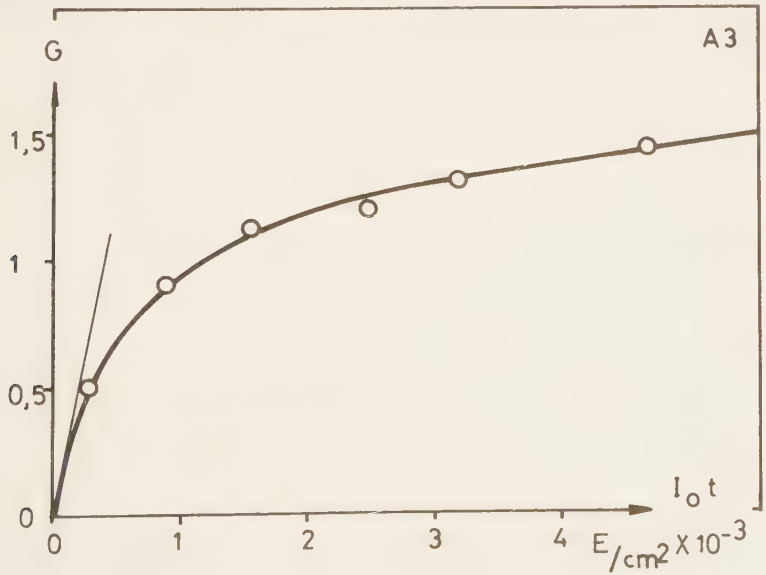


Figure 24. Représentation de 1/G en fonction de $1/I_o t$ pour une éprouvette de copolymérisat A3. Détermination de 1/F.

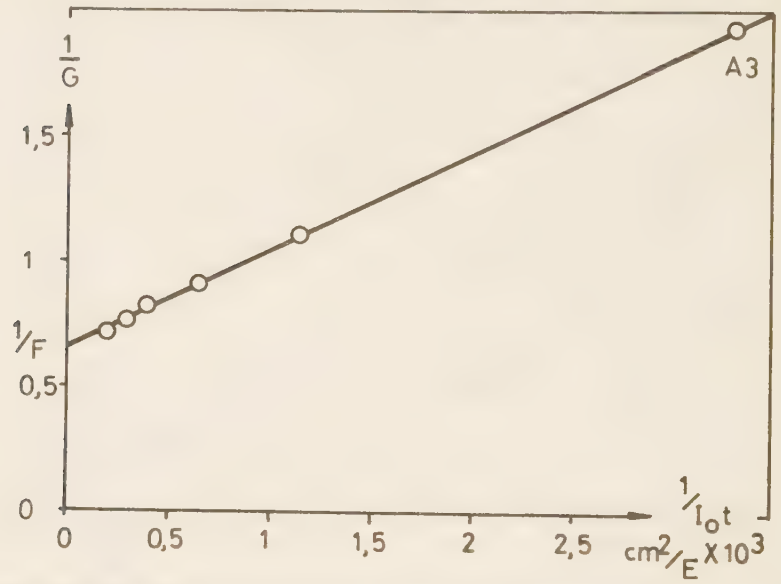


Figure 25. Evolution de la transparence à 313 nm d'une éprouvette de copolymérisat B2, d'épaisseur 0,011 cm irradiée à l'air libre, en fonction de $I_o t$. Correction de la transparence initiale.

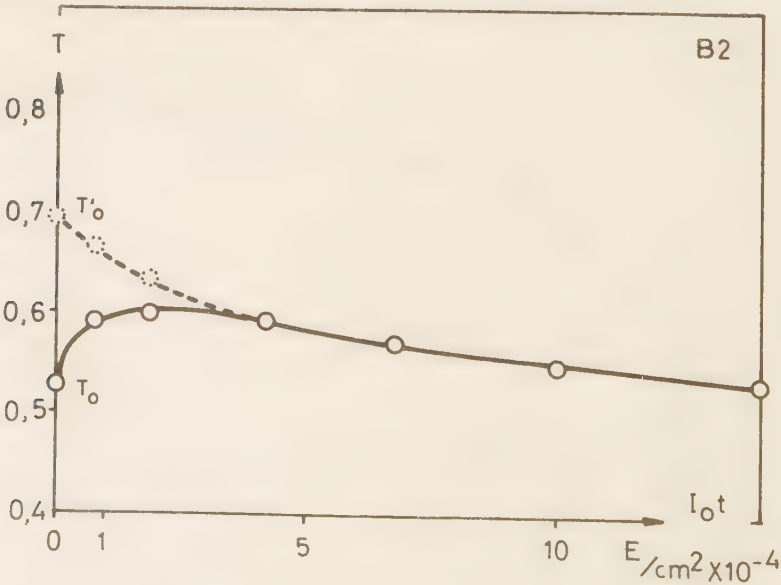


Figure 26. Représentation de g en fonction de $I_o t$ pour une eprouvette de copolymérisat B2. Détermination de f.

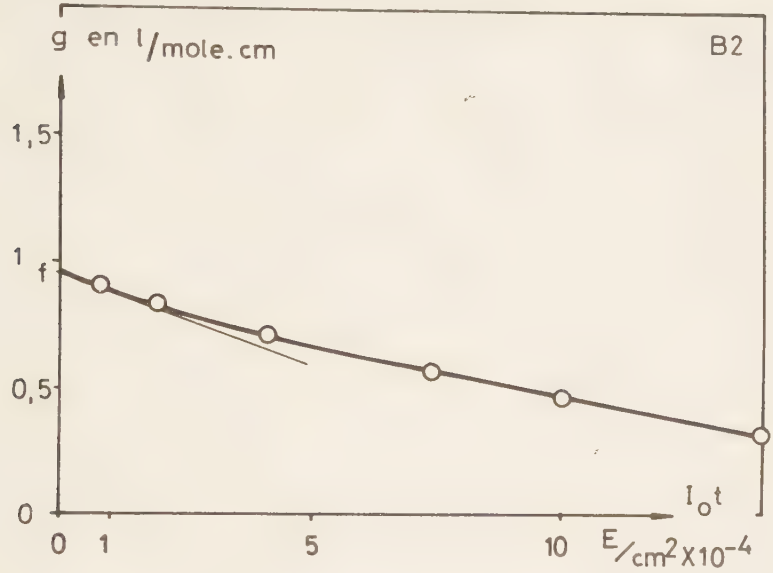


Figure 27. Représentation de G en fonction de $I_o t$ pour une éprouvette de copolymérisat B2.

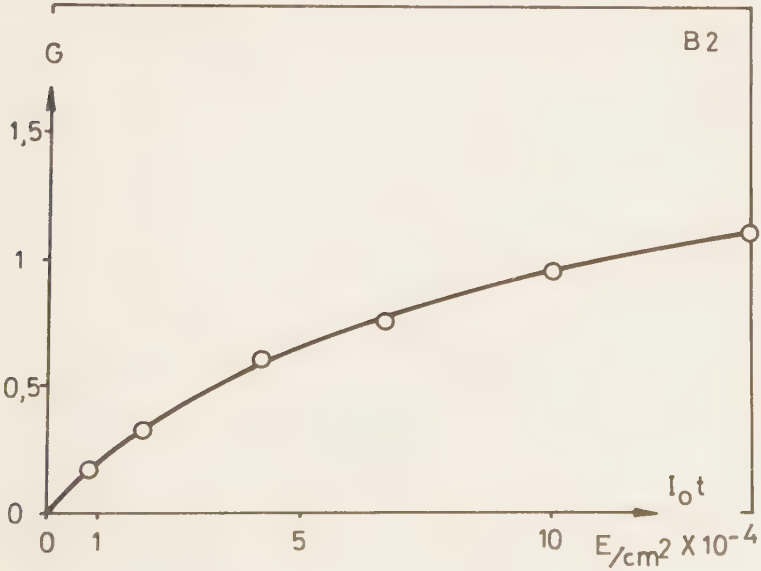


Figure 28. Représentation de 1/G en fonction de $1/I_o t$ pour une éprouvette de copolymérisat B2. Détermination de 1/F.

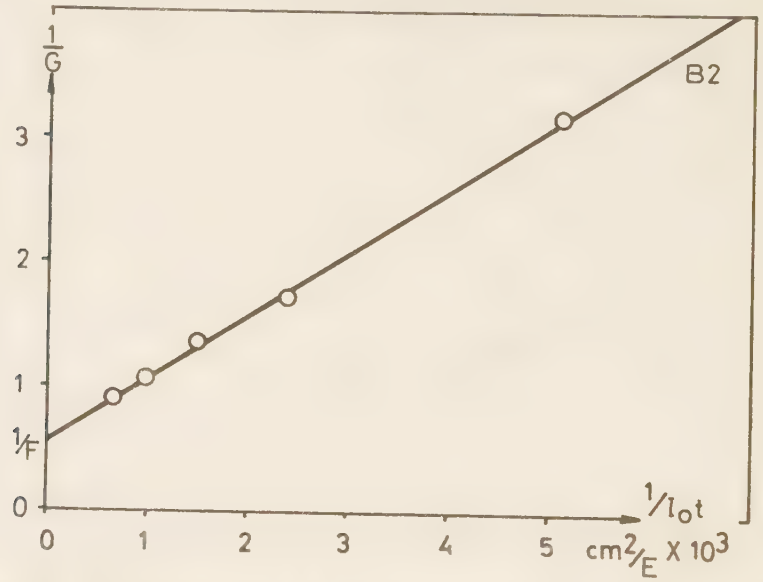


Figure 29. Représentation de g en fonction de $I_o t$ pour des éprouvettes de copolymérisat A1, d'épaisseur environ 0,0060 cm, irradiées en cellule fermée, sous atmosphère contrôlée, azote, ou air purifiés. Détermination de f.

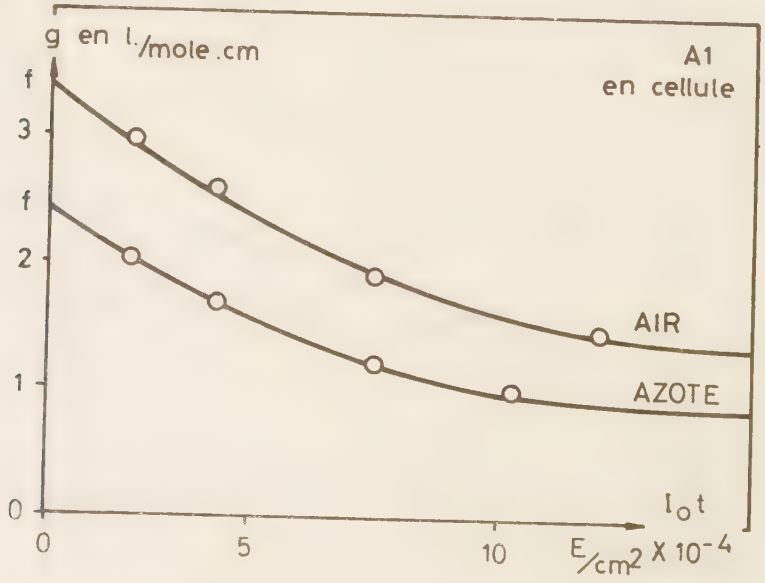


Figure 30. Représentation de G en fonction de $I_o t$ pour des éprouvettes de copolymérisat A1 irradiées sous air et sous azote.

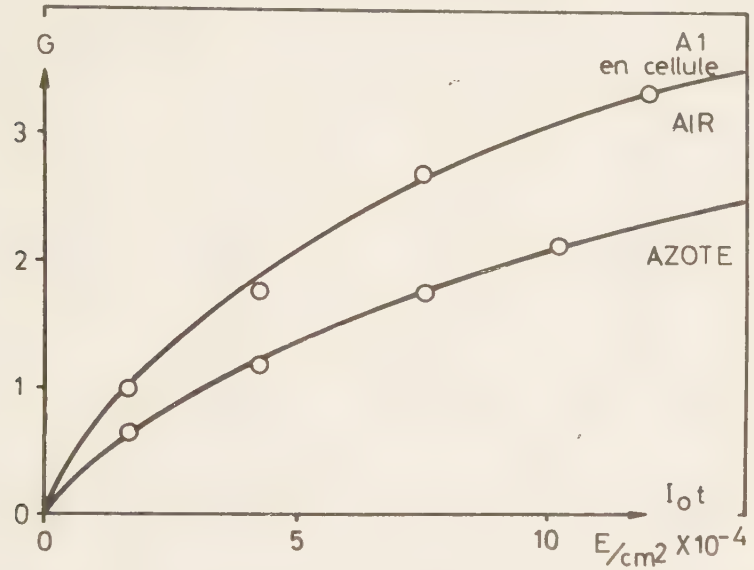


Figure 31. Représentation de 1/G en fonction de $1/I_o t$ pour des éprouvettes de copolymérisat A1 irradiées sous air et sous azote. Détermination de 1/F.

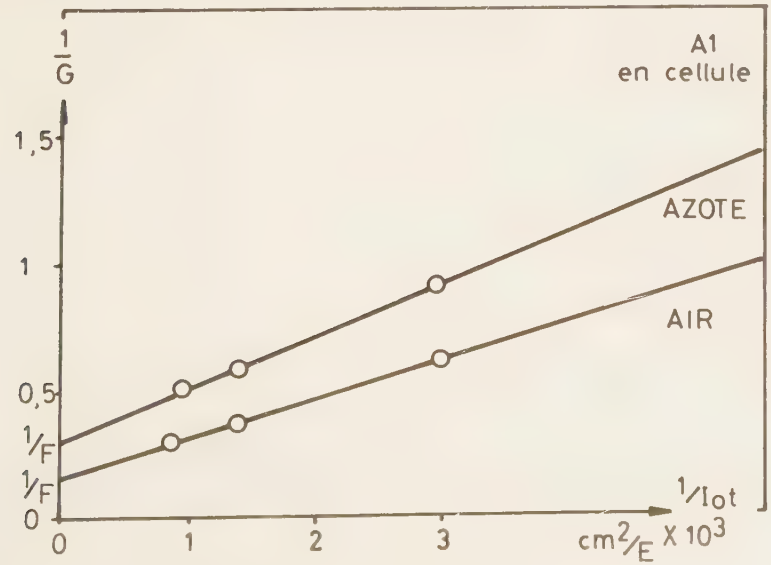


Figure 32. Spectres ultraviolets des copolymérisats bruts avant irradiation (a_o), des copolymérisats débarrassés des chromophores parasites (a'_o) et des chromophores parasites ($a_o - a'_o$).

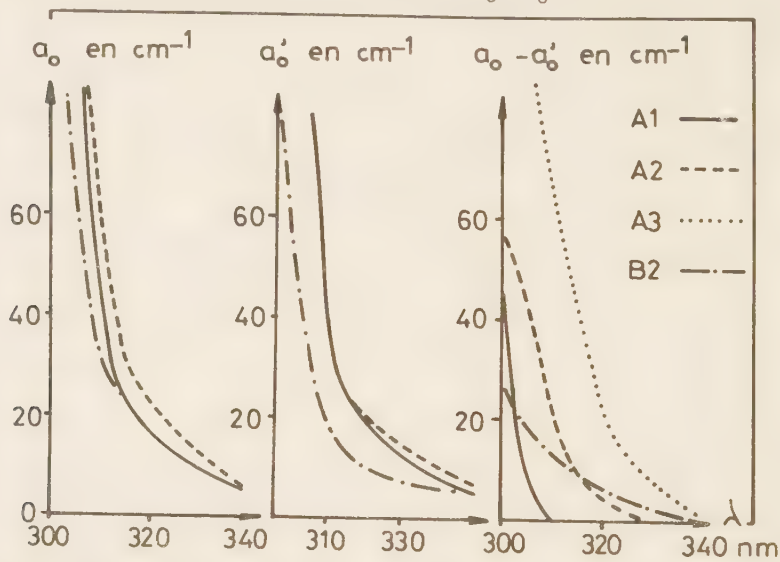


Figure 33. Spectres différentiels des copolymérisats irradiés à l'air libre : Variations de la grandeur f avec la longueur d'onde.

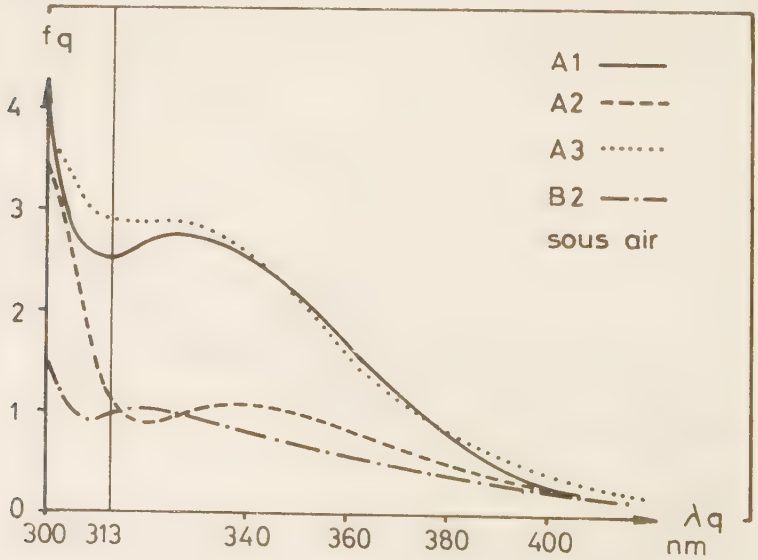


Figure 34. Spectres différentiels du copolymérisat A1 irradié en atmosphère contrôlée, air et azote purifiés. Variations de la grandeur f avec la longueur d'onde.

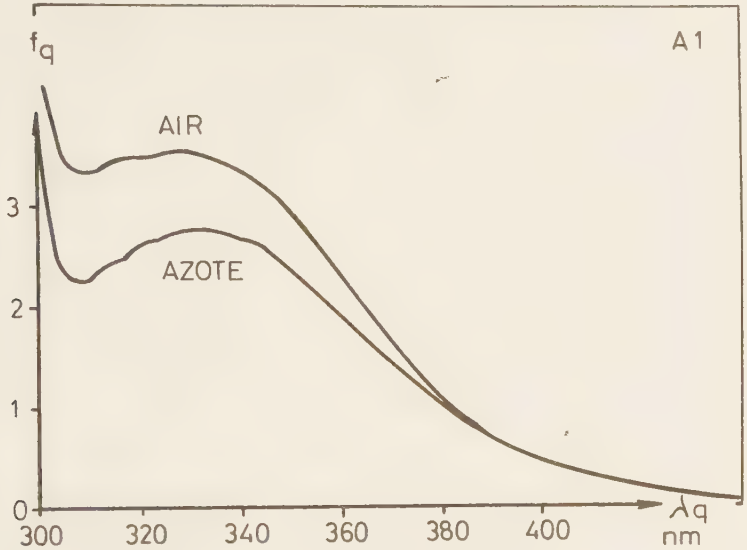


Figure 35. Obtention d'un spectre analogue au spectre différentiel des copolymérisats, en retranchant deux courbes de Gauss à maximum voisin d'intensité différentes.

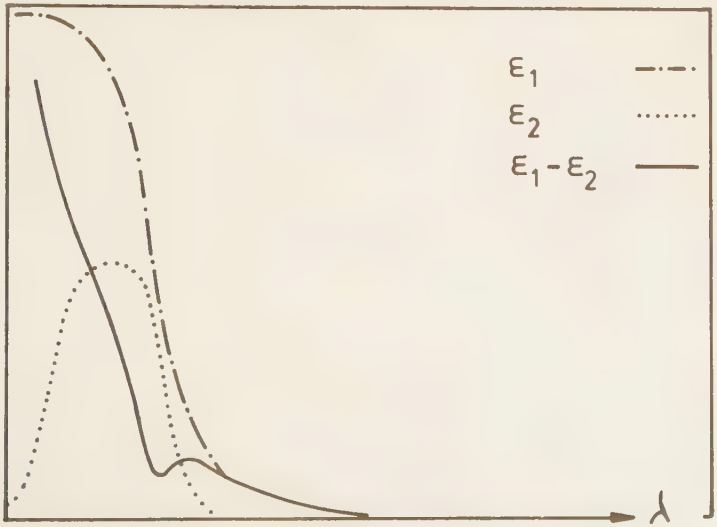


Figure 36. Spectre différentiel d'une éprouvette de copolymérisat A1, d'épaisseur 0,0090 cm, irradiée sous azote, et mise en contact avec l'air durant trois heures. (Di = densité optique après irradiation. Dr densité optique après contact avec l'air).

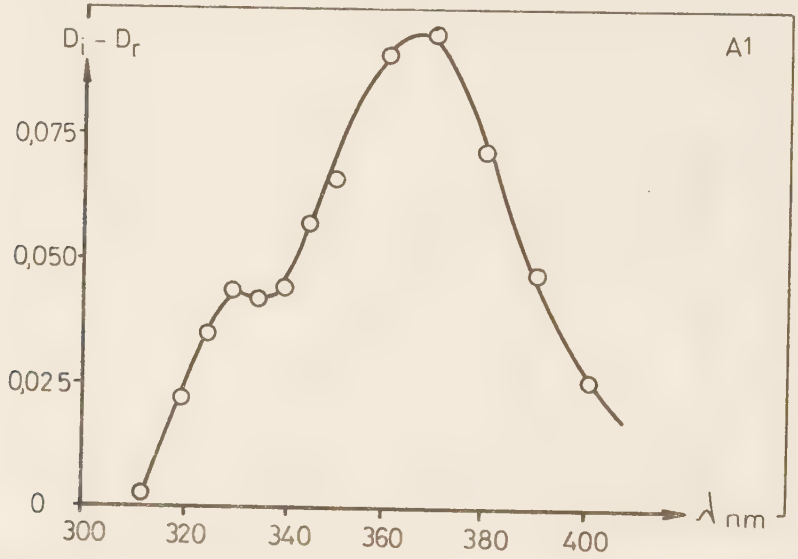


Figure 37. Evolution de la densité optique, mesurée à 320, 340 et 360 nm, d'une éprouvette de copolymérisat A1 irradiée sous atmosphère d'azote en fonction du temps de contact avec l'air.

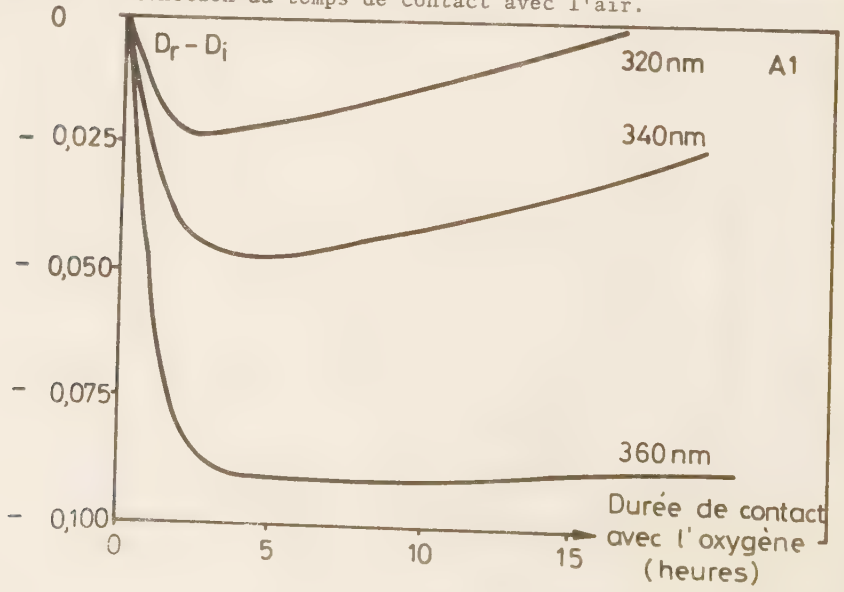


Figure 38. Spectre différentiel en densité optique linéaire, des copolymérisats irradiés, puis stockés à l'air, à l'obscurité et à température ambiante (Dr = densité optique après repos - Di = densité optique après irradiation).

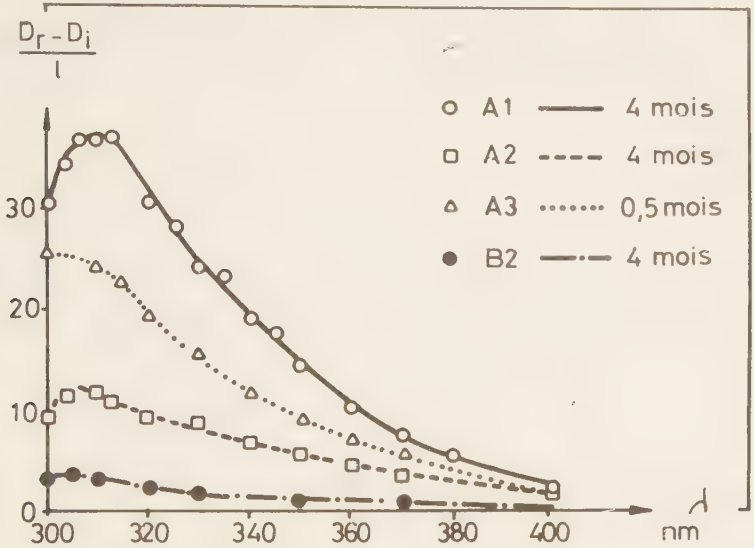


Figure 39. Evolution de la densité optique des copolymérisats mesurée à 310 nm, après irradiation en fonction de la durée de stockage à l'air, à l'obscurité et à température ordinaire.

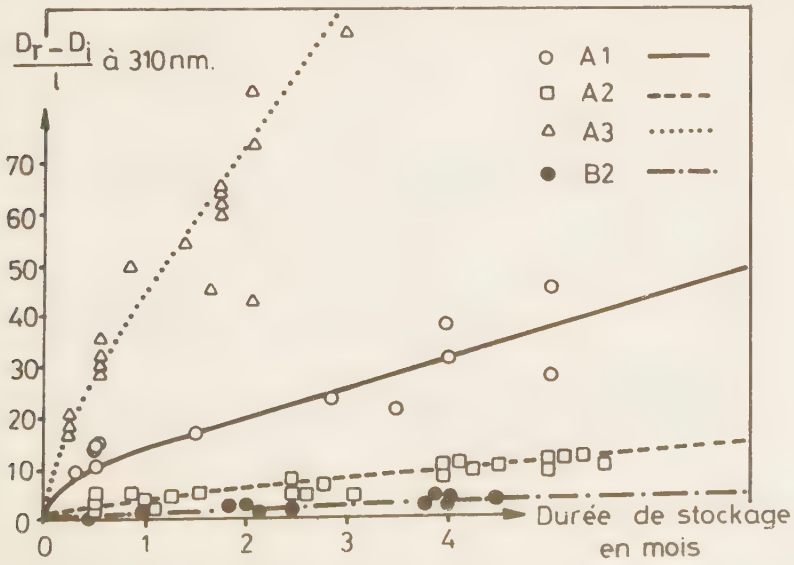


Figure 40. Spectres infrarouge de transparence et différentiels d'une éprouvette de copolymérisat A1 irradiée à l'air libre. Région 1 100 - 400 cm^{-1}.

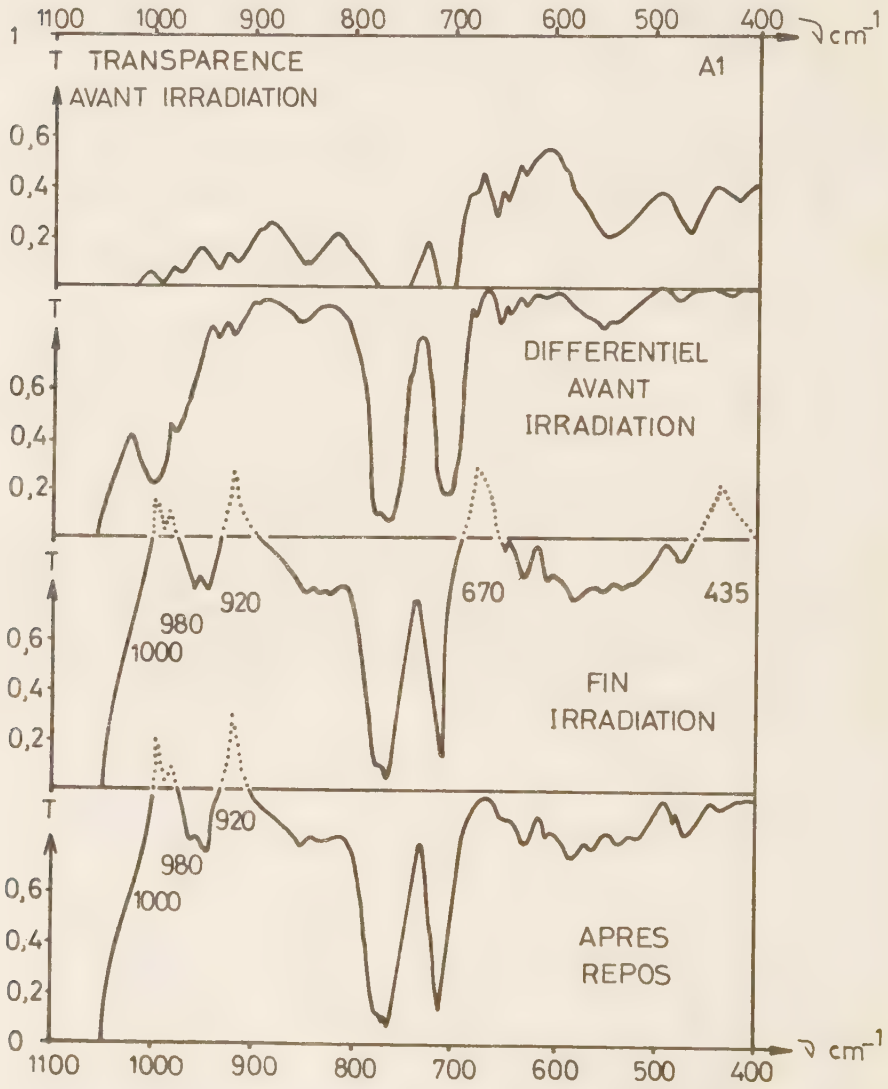


Figure 41. Spectres infrarouge par transparence et différentiels d'éprouvettes de copolymérisat A1 irradiées sous atmosphère d'azote et à l'air libre. Région 4 000 - 2 600 cm^{-1}.

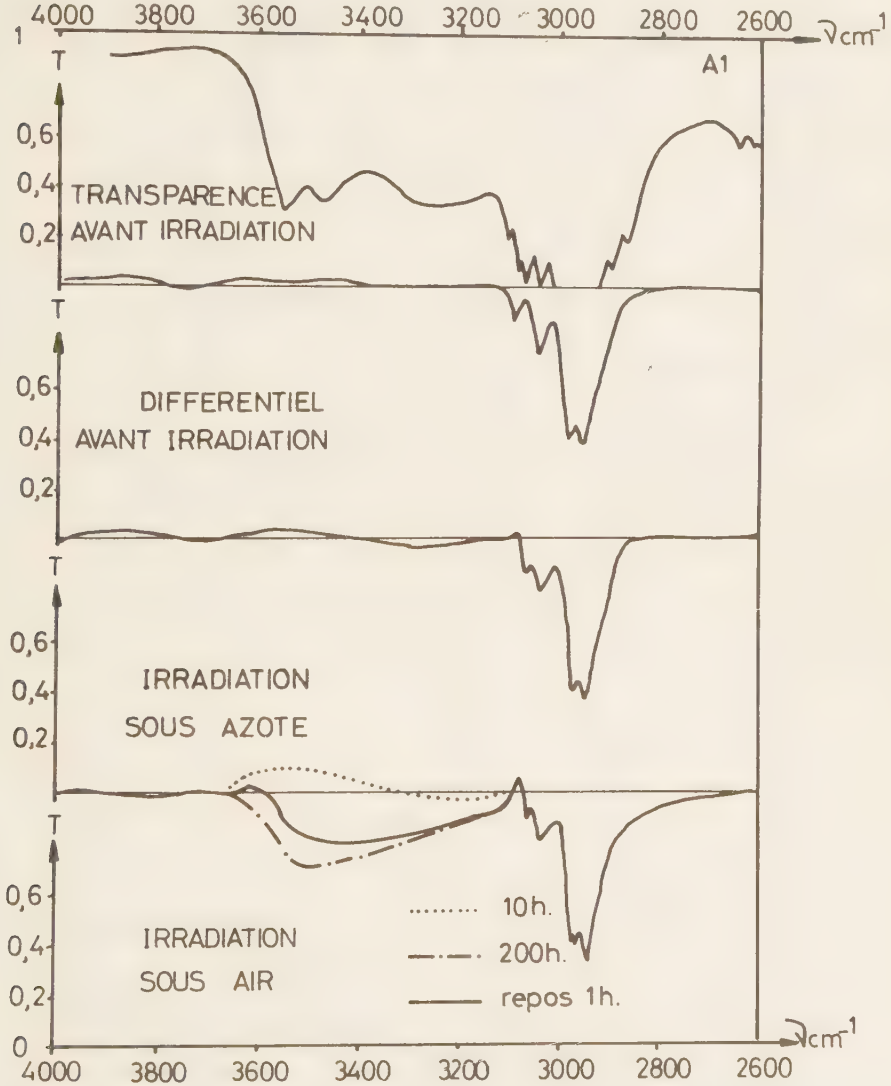


Figure 42. Spectre différentiel infrarouge d'une éprouvette de copolymérisat A1, irradiée à l'air libre. Région 1 700 - 1 400 cm^{-1}.

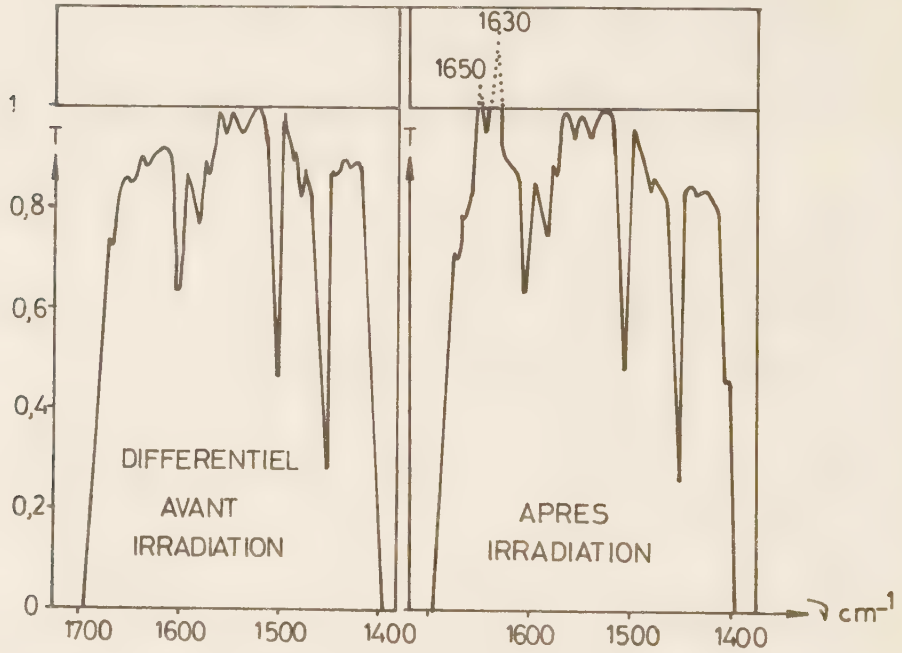


Figure 43. Evolution de la densité optique mesurée à 3 450 cm^{-1} d'éprouvettes de copolymérisat A1, A2, A3 et B2, irradiées à l'air libre.

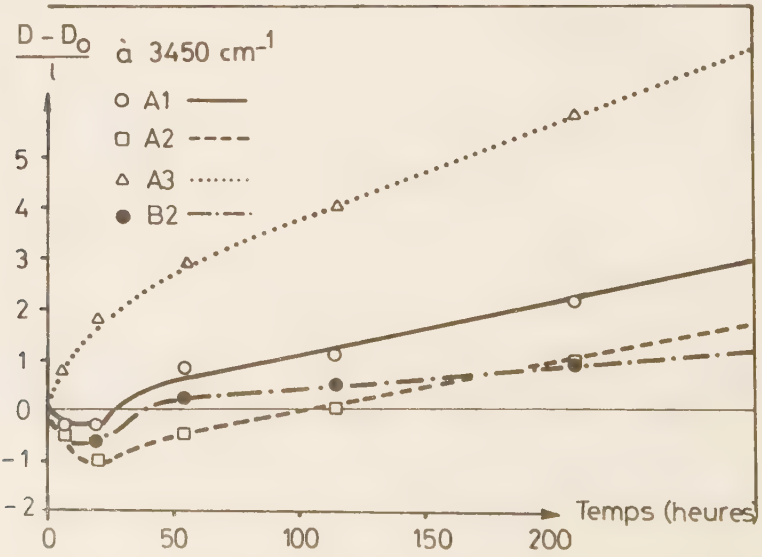


Figure 44. Spectre de R.P.E. d'une éprouvette de copolymérisat A1 irradié sous atmosphère d'azote.

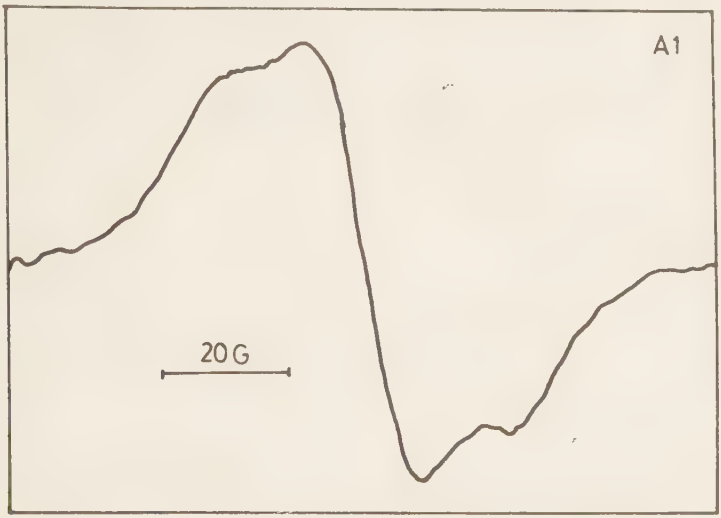
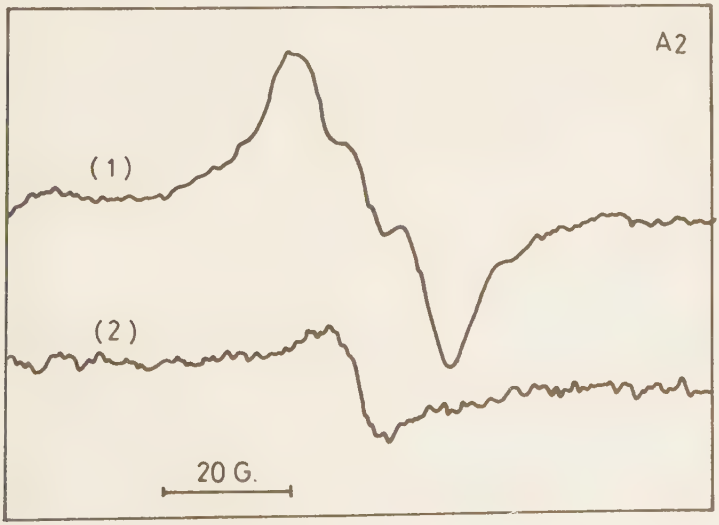


Figure 45. Spectres de R.P.E. d'une éprouvette de copolymérisat A2.



(1) Spectre de fin d'irradiation

(2) Spectre résiduaire après 10 heures de contact avec l'oxygène.

Figure 46. Spectres de R.P.E. d'une éprouvette de copolymérisat A3.

(1) Spectre observé en début d'irradiation (20 heures)
(2) Spectre observé en fin d'irradiation (200 heures)

Figure 47. Spectre de R.P.E. d'une éprouvette de copolymérisat B2.

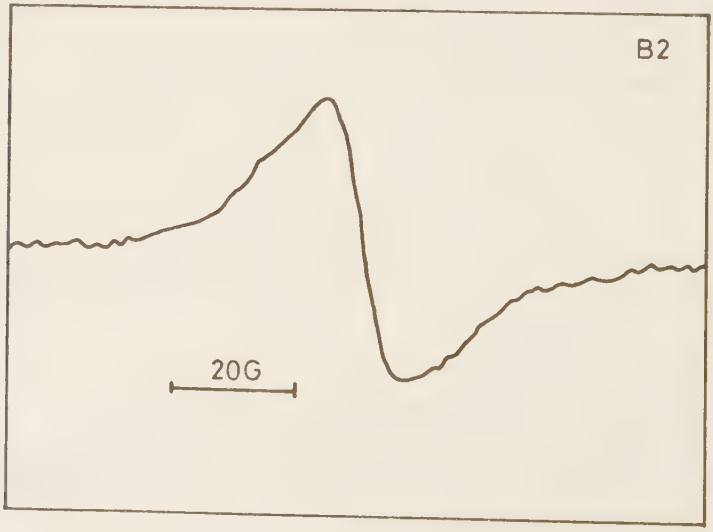


Figure 48. Evolution de la hauteur du signal paramagnétique, ramenée à une modulation d'amplitude de 1G et à une sensibilité de 1 mV, en fonction du temps d'irradiation. (La dispersion des points provient de l'utilisation de plusieurs couples modulation d'amplitude - sensibilité pour la mesure du même signal).

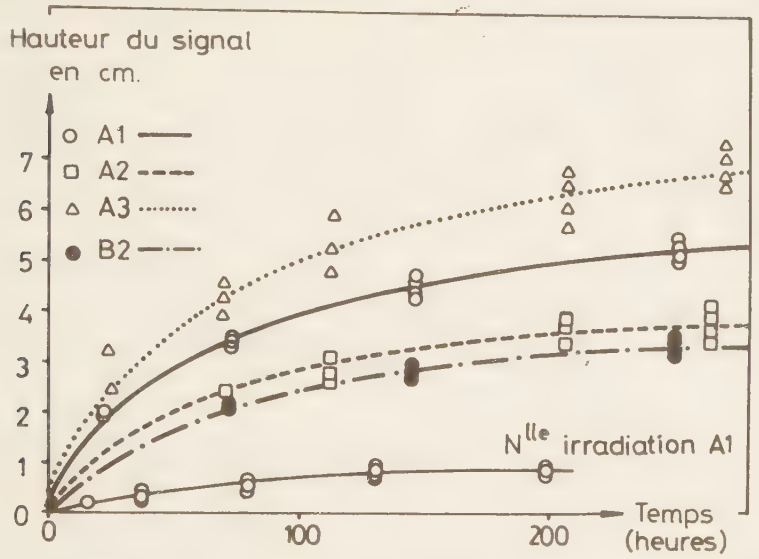


Figure 49. Evolution de la hauteur du signal paramagnétique en fonction du temps de contact de l'éprouvette avec l'air.

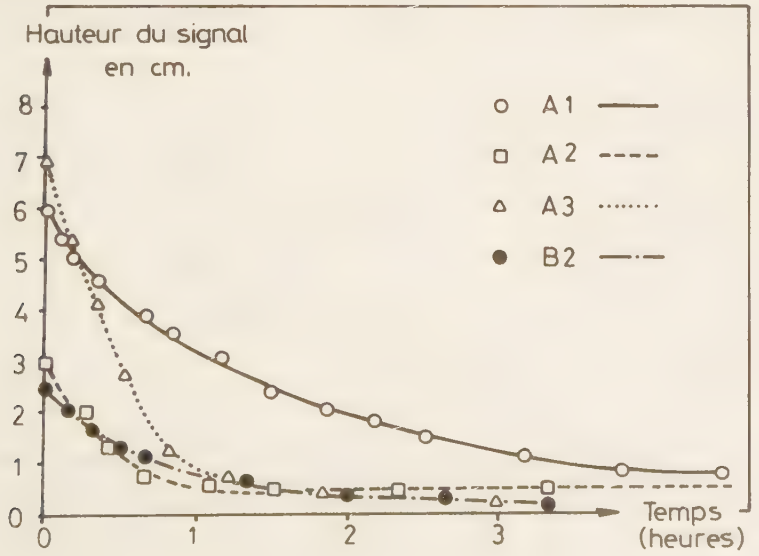


Figure 50. Représentation de la quantité de gaz carbonique qui se dégage d'un litre de copolymérisat A1 irradié sous atmosphère contrôlée, azote ou air purifiés en fonction du nombre de photons absorbés.

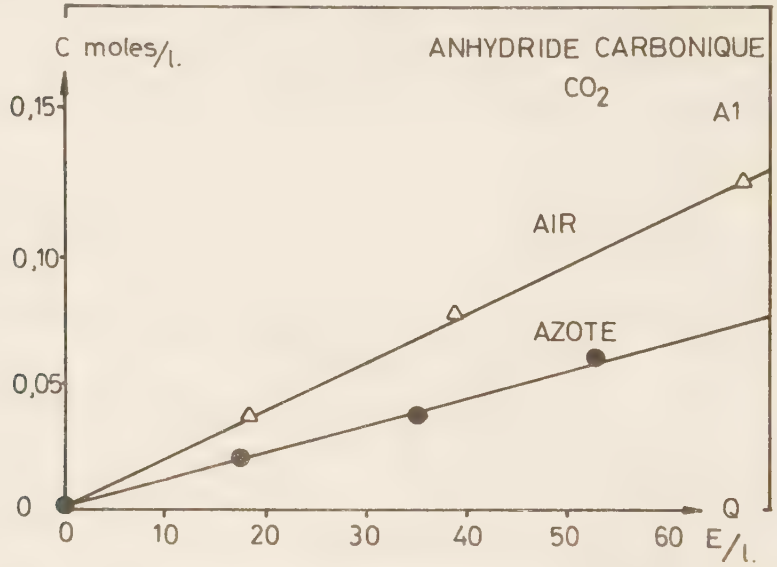


Figure 51. Représentation de la quantité d'oxyde de carbone qui se dégage d'un litre de copolymérisat A1 irradié sous atmosphère contrôlée, azote ou air purifiés, en fonction du nombre de photons absorbés.

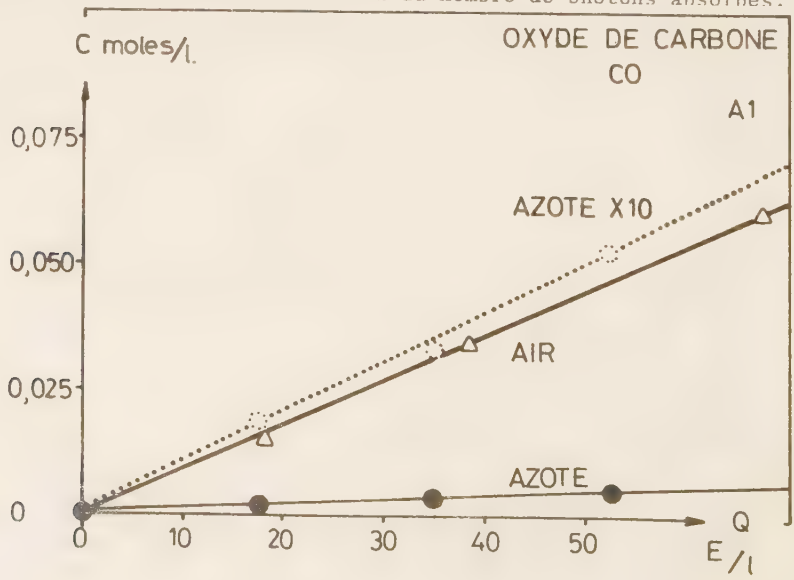


Figure 52. Représentation de la quantité d'acétone extraite d'un litre de copolymérisat A1 irradié à l'air libre, ou en cellule, en fonction du nombre de photons absorbés.

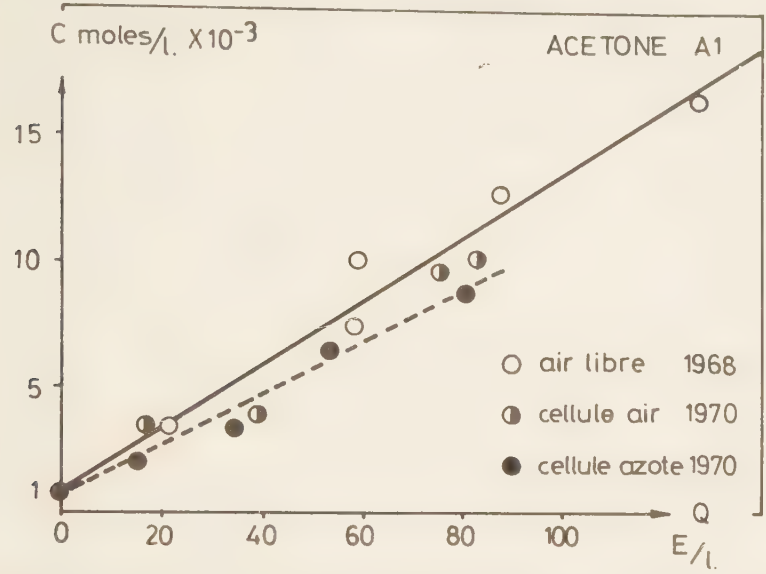


Figure 53. Représentation de la quantité d'acétone extraite d'un litre de copolymérisat A2 irradié à l'air libre en fonction du nombre de photons absorbés.

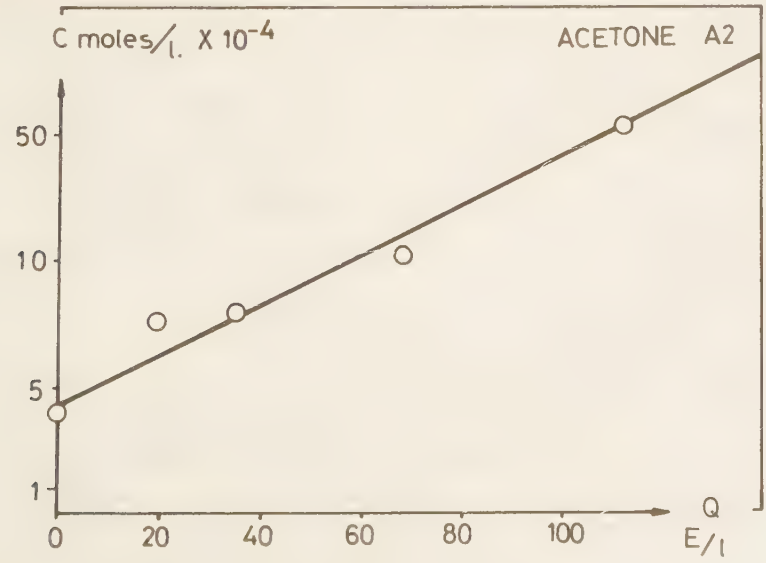


Figure 54. Représentation de la quantité d'acétone extraite d'un litre de copolymérisat A3 irradié à l'air libre, en fonction du nombre de photons absorbés.

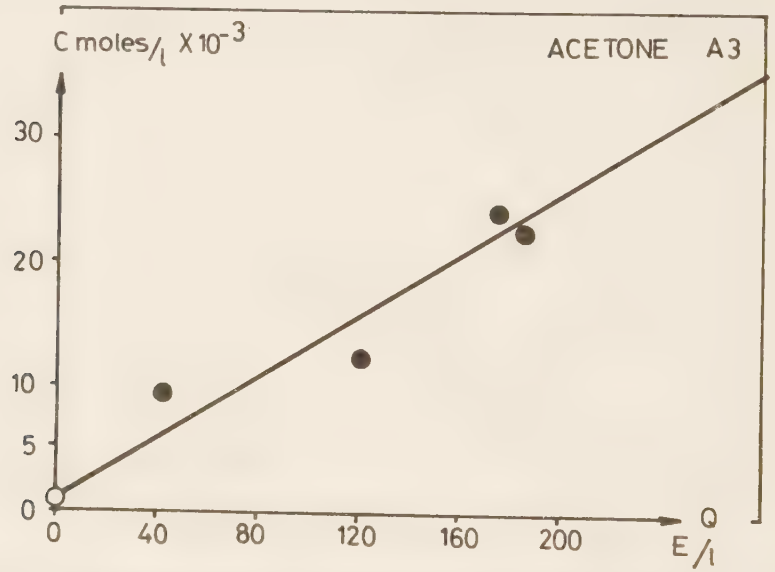


Figure 55. Représentation de la quantité de styrène extraite d'un litre de copolymérisat A1 irradié à l'air libre ou en cellule, en fonction du nombre de photons absorbés.

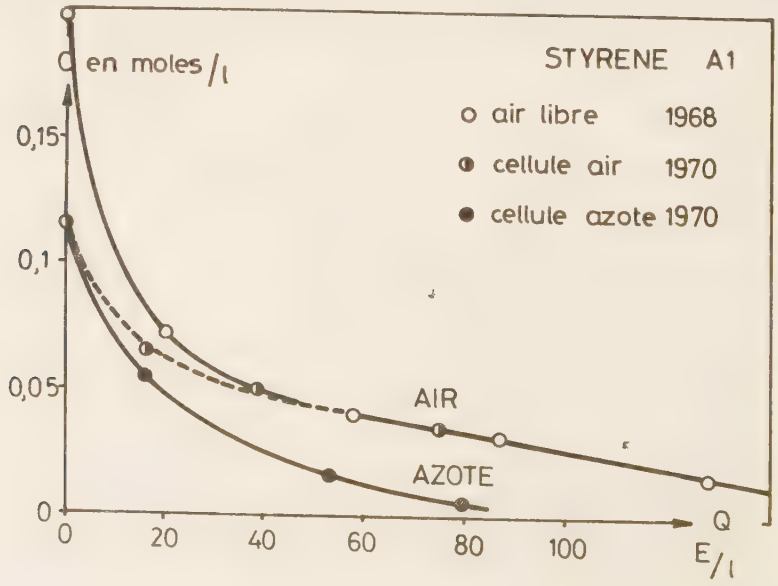


Figure 56. Représentation de la quantité de styrène extraite d'un litre de copolymérisat A3 irradié à l'air libre en fonction du nombre de photons absorbés.

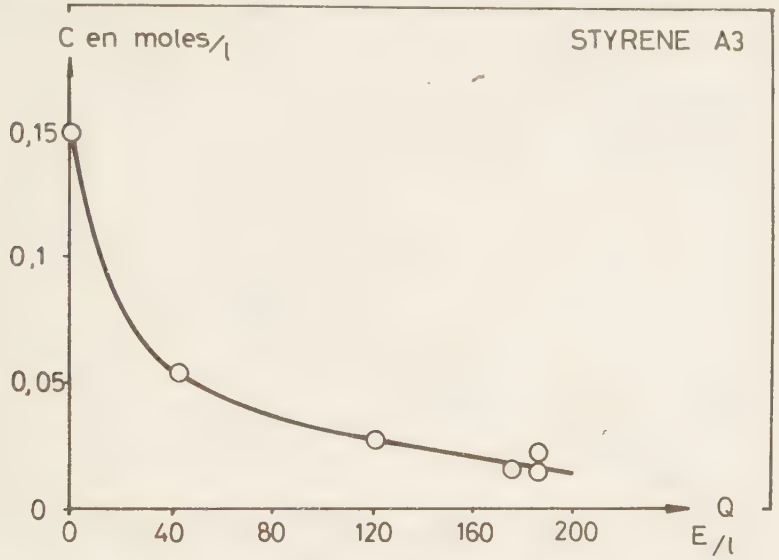


Figure 57. Représentation du logarithme du rapport concentration initiale du styrène sur concentration mesurée au temps t, en fonction du nombre de photons absorbés par litre de copolymérisat A1 irradié à l'air libre ou en cellule.

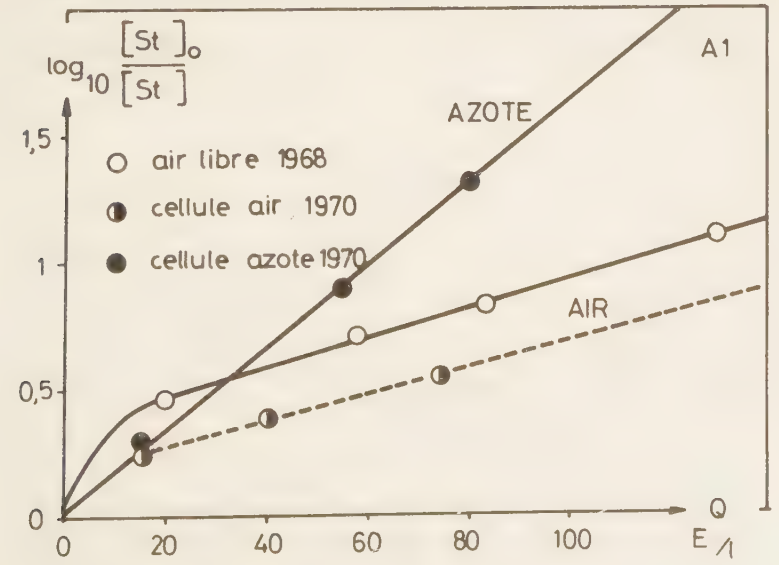


Figure 58. Représentation du logarithme du rapport concentration initiale du styrène sur concentration mesurée au temps t, en fonction du nombre de photons absorbés par litre de copolymérisat A3 irradié à l'air libre.

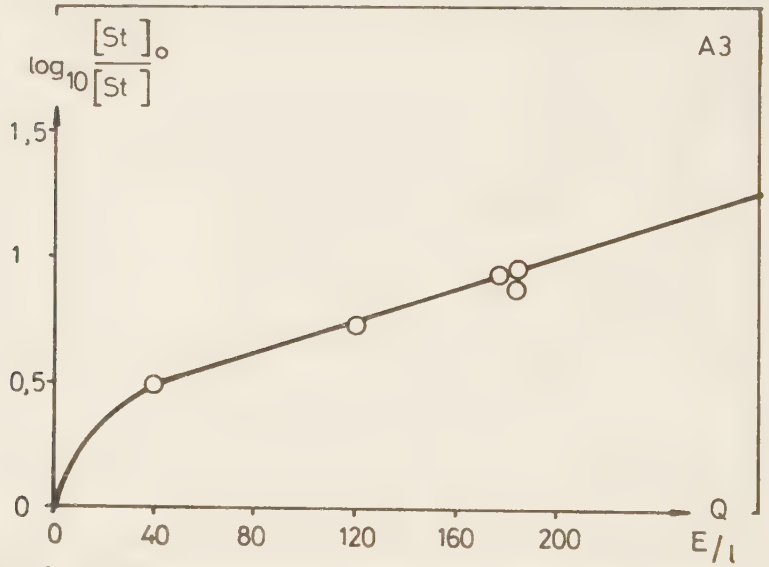


Figure 59. Représentation de la quantité de benzaldéhyde extraite d'un litre de copolymérisat A1 irradié à l'air libre, ou en cellule, sous atmosphère d'azote, en fonction du nombre de photons absorbés.

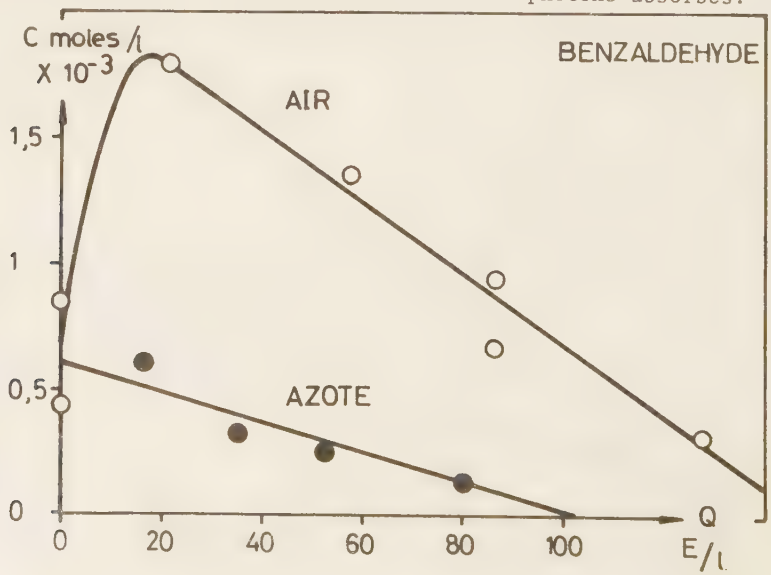


Figure 60. Représentation de la quantité de benzaldéhyde extraite d'un litre de copolymérisat A2 irradié à l'air libre, en fonction du nombre de photons absorbés.

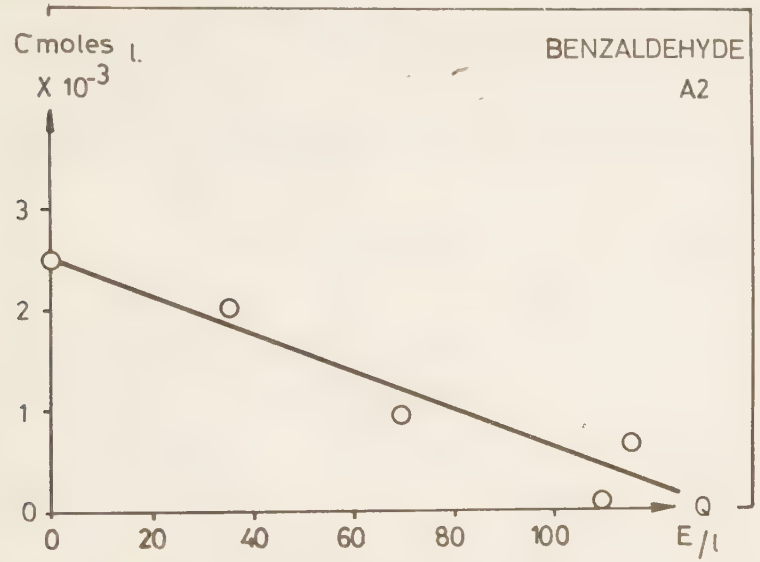


Figure 61. Représentation de la quantité de benzaldéhyde extraite d'un litre de copolymérisat A3 irradié à l'air libre, en fonction du nombre de photons absorbés.

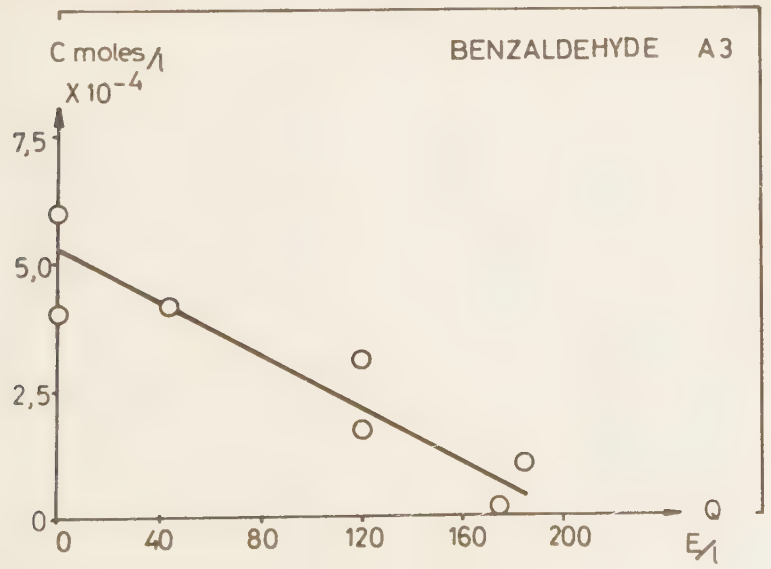


Figure 62. Représentation de la quantité de benzaldéhyde extraite d'un litre de copolymérisat B2 irradié à l'air libre en fonction du nombre de photons absorbés.

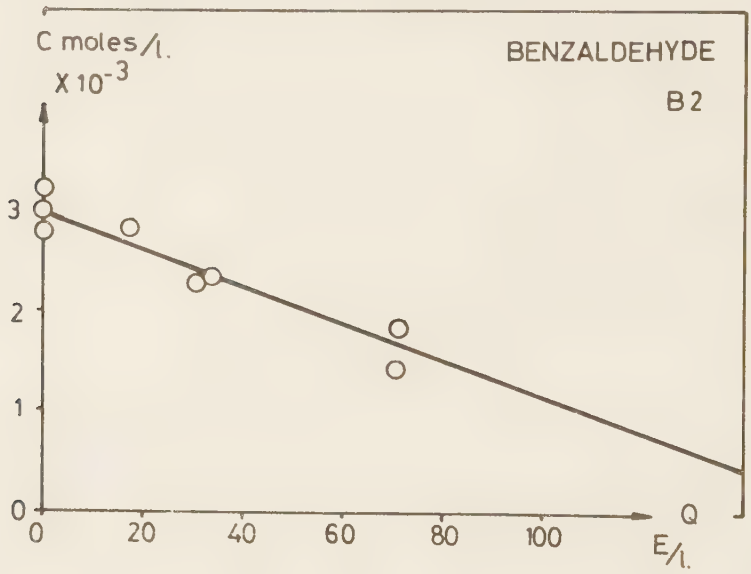
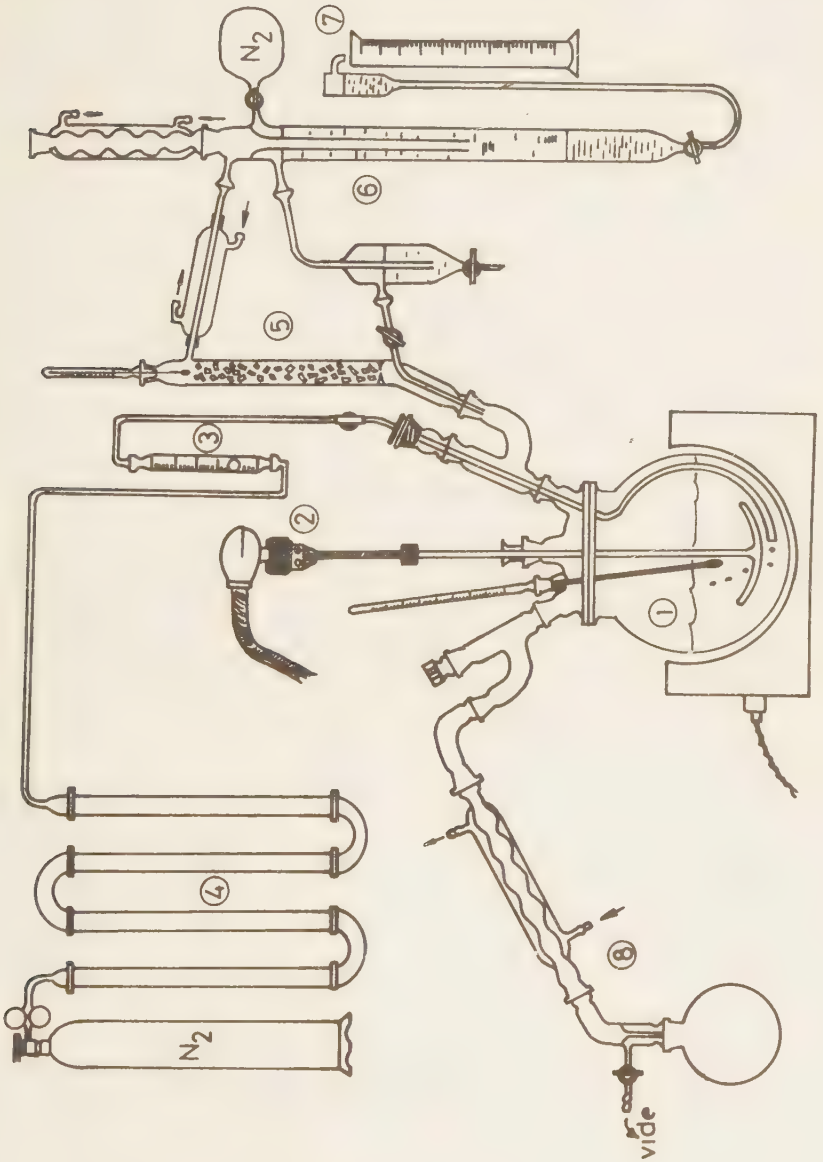


Figure 63. Schéma de l'appareillage utilisé pour la synthèse de polycondensats.



Légende de la figure 63.

① réacteur de 4 litres.

② agitation puissante.

③ introduction d'azote, et contrôle du débit à l'aide d'un débitmètre à bille.

④ purification de l'azote par passage sur driérite , catalyseur BASF puis tamis moléculaire.

⑤ colonne à distiller, garnie d'anneaux de Raschig.

⑥ décanteur séparateur Dean et Stark.

⑦ contrôle de la quantité d'eau formée.

⑧ partie annexe permettant la mise de l'appareillage sous vide pour éliminer le benzène et les monomères résiduels en fin de polycondensation.

Figure 64. Evolution de la température du milieu réactionnel, et quantité d'eau diminuée en fonction du temps de polycondensation.

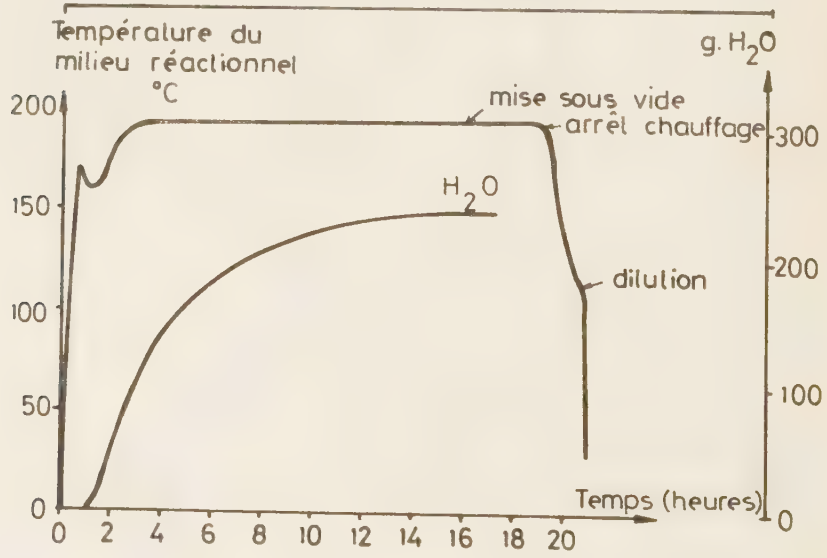


Figure 65. Schéma de l'appareillage utilisé pour la copolymérisation. Le moule, maintenu sous atmosphère d'azote durant sont remplissage, est constitué de deux plaques de verre qualité glace, polies et trempées. L'introduction du diluat se fait à la seringue.

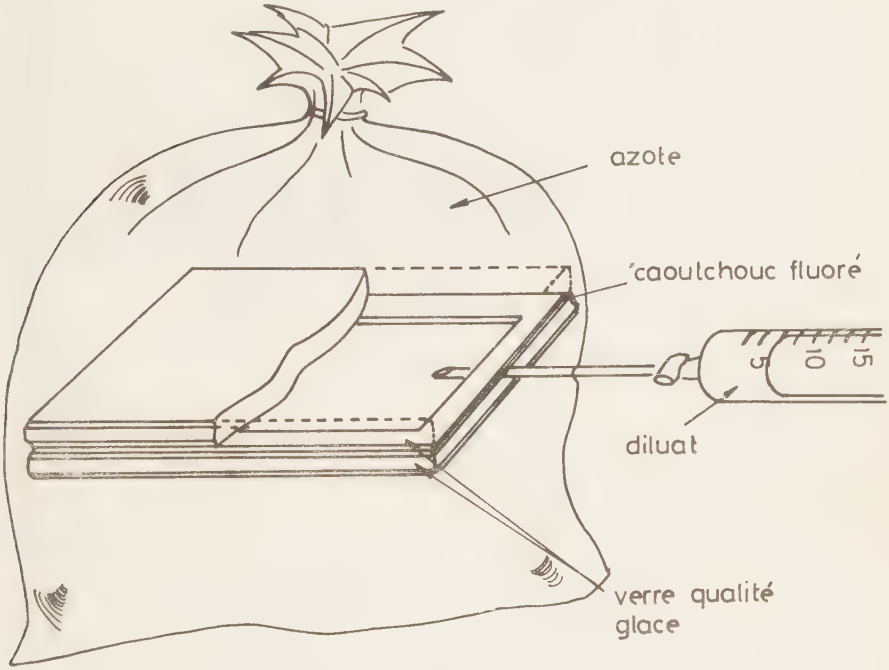
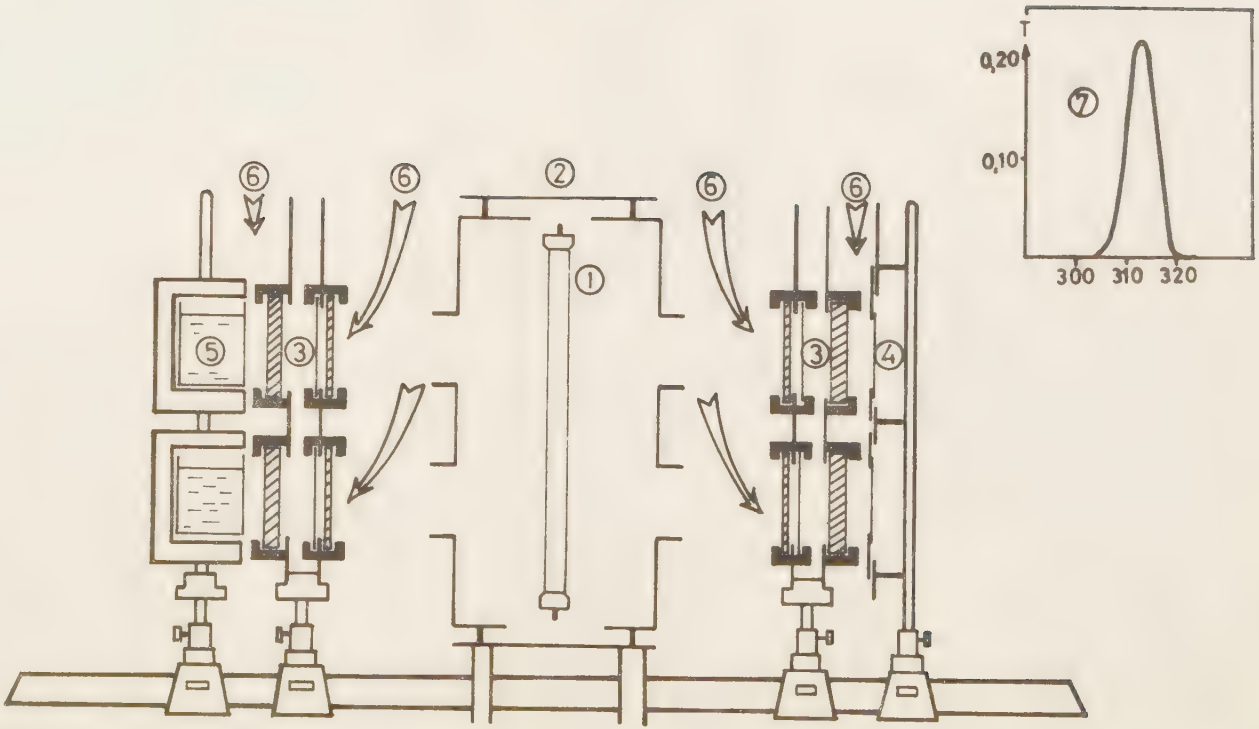


Figure 66. Schéma de l'unité d'irradiation.



Légende de la figure 66.

① lampe à vapeur de mercure moyenne pression.

② boitier.

③ filtre interférentiel en trois parties.

④ éprouvette de polyester montée sur carton (irradiation à l'air libre).

⑤ cellule pour mesures d'actinométrie.

⑥ ventilation

⑦ bande passante d'un filtre interférentiel complet (3 parties).

Figure 67. Schéma de la cellule utilisée pour les irradiations sous atmosphère contrôlée. En fin d'irradiation, le scellement fragile est brisé pour permettre le prélèvement de l'atmosphère.

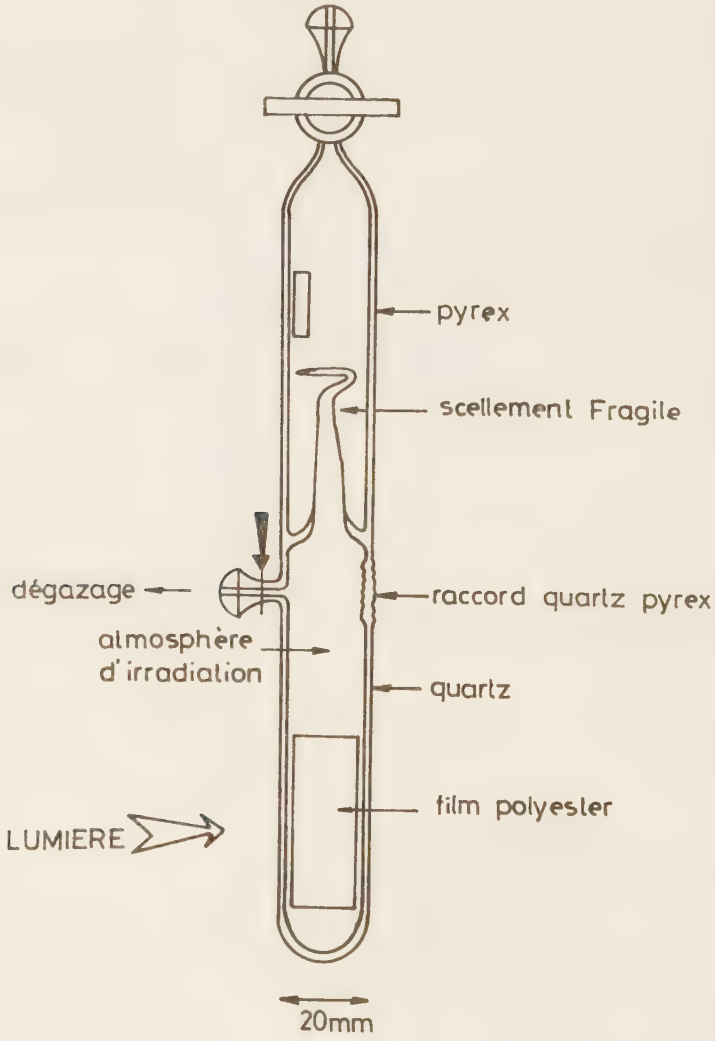
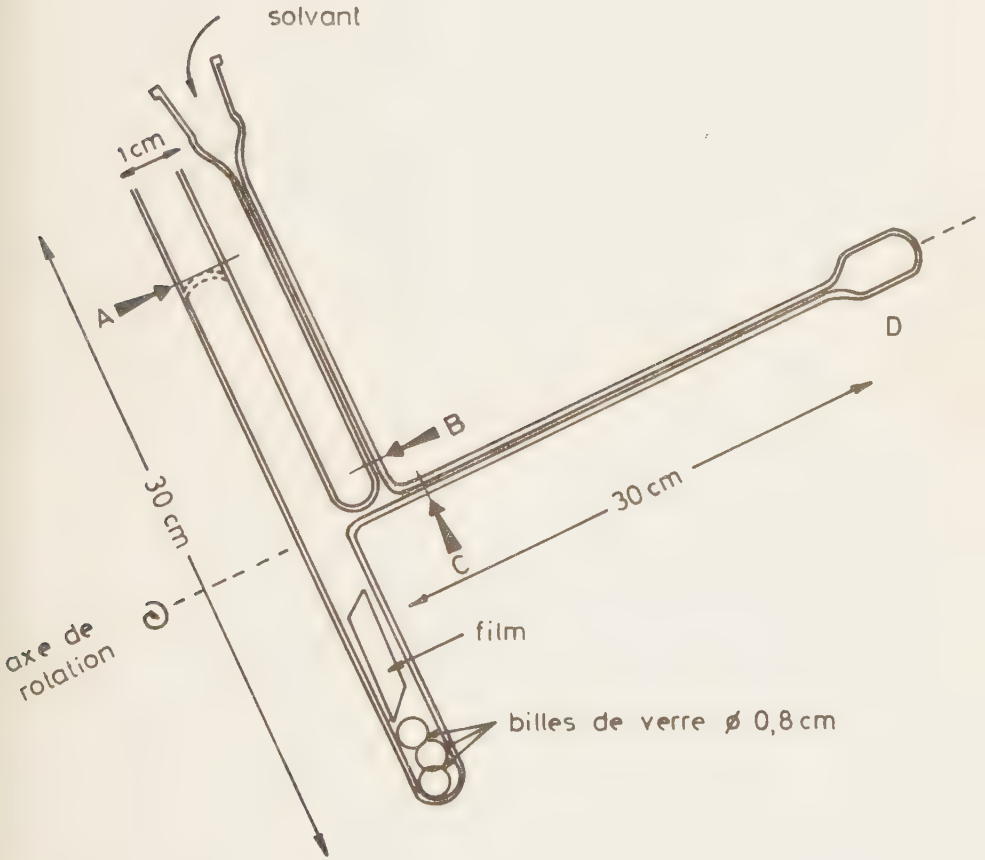


Figure 68. Cellule d'extraction. A , B et C sont les lieux de scellement.

A : après introduction du film.

B : après introduction du solvant, dégazage, et mise sous vide à la température de l'azote liquide.

C : après distillation du solvant et des produits d'extraction par parois froide dans une ampoule latérale D.



B. Ladewig · Dissertationsdruck · 1 Berlin 12 · Pestalozzistr. 105 · Tel. 318885